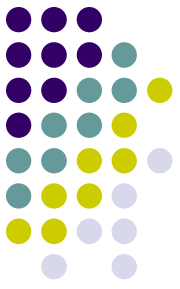
# Termodinâmica

Prof. Gabriel Tarantino

# Termodinâmica

## Introdução

**Termodinâmica:** “converter calor em potência” ou “potência desenvolvida a partir do calor”, origem grega: *therme* (calor) e *dynamis* (potência).

**Origem:** nasceu no século XVIII com o surgimento das máquinas térmicas (revolução industrial). Estudava as transformações de calor em potência (trabalho).

**Questões:**

- Quanto carvão é necessário para movimentar uma máquina por 1km? (consumo)
- Para o mesmo serviço, quem é mais barato: carvão, madeira, gasolina? (custo)
- Quanta madeira equivale a um balde de carvão? (eficiência)

⇒ ***ENGENHEIROS*: AQUELES QUE DESENVOLVIAM OS “*ENGENHOS*” E RESPONDIAM A ESTAS QUESTÔES**

# Introdução

**Século XIX:** estudava a força motriz do calor: capacidade dos corpos quentes em produzir trabalho.

**Atualmente:** trata da energia e das relações entre as propriedades da matéria. Princípios observados para as máquinas foram generalizados em postulados válidos em vários ramos da ciência (leis da termodinâmica).

**Leis da termodinâmica:**

- A primeira lei afirma que a energia é conservada;
- A segunda lei impõe restrições sobre à direção da transformação.

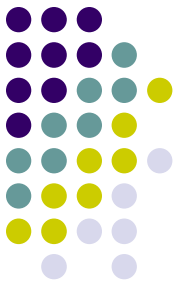
# Termodinâmica

## Introdução

**Análise macroscópica:** Denominada Termodinâmica clássica. Estuda variações médias que ocorrem com um número grande de moléculas. É baseado em observações macroscópicas. É matematicamente mais simples.

**Análise microscópica :** Denominada Termodinâmica estatística. É diretamente ligada à estrutura da matéria. O objetivo é caracterizar por métodos estatísticos o comportamento médio das partículas de um sistema e relaciona-lo com o comportamento macroscópico do mesmo.

**Aplicações industriais:**

- Processos de separação: Destilação, extração, absorção, adsorção etc.;
- Ciclos Térmicos;
- Turbinas, Bombas, compressores, válvulas e trocadores de calor;
- Efeitos térmicos em reações industriais;
- Determinação de condições de Equilíbrio.

**Termodinâmica Química:** A termodinâmica Química estuda aplicações dos fundamentos da Termodinâmica em problemas específicos da Engenharia Química distribuídos nos seguintes tópicos:

- **Leis fundamentais da Termodinâmica:** originam as equações de balanços de energia e de equilíbrio termodinâmico.

- **Propriedades termodinâmicas de substâncias puras e de misturas:** estabelece princípios para o conhecimento da natureza de materiais, suas propriedades e o modo de representá-las matematicamente.

- **Equilíbrio de fases, teoria de soluções e equilíbrio químico:** partindo das bases do equilíbrio termodinâmico, são estabelecidos estudo e representação dos fenômenos que regem misturas, soluções e reações químicas.

# Termodinâmica

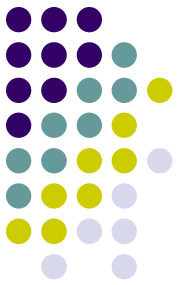
## Introdução

A Termodinâmica Química fornece as bases para o conjunto de matérias que constituirá a Engenharia Química (Terron, L. R., 2009).

# Termodinâmica

## Sistemas de unidade

**Unidades Básicas ou Fundamentais:** Reconhecidas pela nossa percepção sensitiva e não definida em termos de alguma coisa mais simples. A sua utilização requer a definição de escalas de medidas arbitrárias.

| GRANDEZA | UNIDADE | SÍMBOLO |
|---|---|---|
| Comprimento | metro | m |
| Massa | quilograma | kg |
| Tempo | segundo | s |
| Corrente elétrica | ampère | A |
| temperatura termodinâmica | kelvin | K |
| quantidade de matéria | mol | mol |
| Intensidade luminosa | candela | cd |

# Termodinâmica

## Sistemas de unidade

### A.6.1 - Prefixos

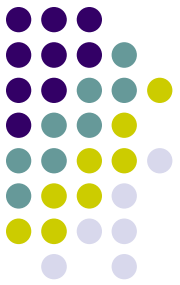
| Múltiplo | Prefixo | Símbolo | Múltiplo | Prefixo | Símbolo |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^{18}$ | exa | E | $10^{-1}$ | deci | d* |
| $10^{15}$ | penta | P | $10^{-2}$ | centi | c* |
| $10^{12}$ | tera | T | $10^{-3}$ | mili | m |
| $10^{9}$ | giga | G | $10^{-6}$ | micro | μ |
| $10^{6}$ | mega | M | $10^{-9}$ | nano | n |
| $10^{3}$ | quilo | k | $10^{-12}$ | pico | p |
| $10^{2}$ | hecto | h* | $10^{-15}$ | femto | f |
| $10^{1}$ | deca | da* | $10^{-18}$ | atto | a |

# Termodinâmica

## Sistemas de unidade

5 quilogramas + 3 calorias

Não tem significado, pois as dimensões dos dois termos são diferentes !!!

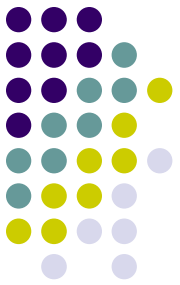
---

1 kg + 500 gramas

Pode ser executada apenas após as unidades serem transformadas em iguais, sejam libras, gramas, kg, onças e assim por diante.

1 kg =1000 gramas, então, 1000 g + 500 g pode ser somado, resultando em 1500g

---

Exemplo: Transforme 400 in^3/dia em cm^3/min

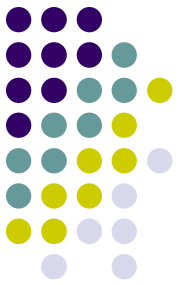
$$400\frac{in^3}{dia}\left(2{,}54\frac{cm}{in}\right)^3\frac{1dia}{24h}\frac{1h}{60\min}=4{,}56\frac{cm^3}{\min}$$

# Termodinâmica

## Sistemas de unidade

**Unidades SI derivadas**

| Grandeza física | Nome da unidade | Símbolo para a unidade* | Definição da unidade |
|---|---|---|---|
| Energia | joule | J | $kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$ |
| Força | newton | N | $kg \cdot m \cdot s^{-2} \equiv J \cdot m^{-1}$ |
| Potência | watt | W | $kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \equiv J \cdot s^{-1}$ |
| Freqüência | hertz | Hz | ciclo/s |
| Área | metro quadrado | | $m^2$ |
| Volume | metro cúbico | | $m^3$ |
| Densidade | quilograma por metro cúbico | | $kg \cdot m^{-3}$ |
| Velocidade | metro por segundo | | $m \cdot s^{-1}$ |
| Velocidade angular | radiano por segundo | | $rad \cdot s^{-1}$ |
| Aceleração | metro por segundo ao quadrado | | $m \cdot s^{-2}$ |
| Pressão | newton por metro quadrado, pascal | | $N \cdot m^{-2}$, Pa |
| Calor específico | joule por (quilograma · kelvin) | | $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ |

Energia = Força * Distância = (Kg*m/s^2) * (m) = kg*m^2/s^2 = J (Joule)

# Termodinâmica

## Sistemas de unidade

**Sistemas Absolutos**

- **Inglês** (fps: foot.pound.second ou pé.libra.segundo)
- **Métrico**
  - **cgs** (centímetro.grama.segundo)
  - **mks** (metro.kilograma.segundo)

Unidades alternativas

| Grandeza física | Unidade permissível | Símbolo para a unidade |
|---|---|---|
| Tempo | minuto | min |
| | hora | h |
| | dia | d |
| | ano | a |
| Temperatura | grau Celsius | $^oC$ |
| Volume | litro ($dm^3$) | l |
| Massa | tonelada (Mg) | t |
| | grama | g |
| Pressão | bar ($10^5$ Pa) | bar |

**Sistema Inglês**: Massa (lbm), comprimento (ft), tempo (s), força (lbf = 32,174 lb.ft/s²)

⇒ 1lbf é a força necessária para acelerar uma massa de 1 lb em 32,174 ft/s²

➢ **Para consistência dimensional com a Lei de Newton**

$$F = m\,a/g_c \quad \therefore \quad gc = \begin{cases} 1 \text{ kg m / N s}^2 \text{ (SI)} \\ 32{,}174 \text{ lb ft / lbf s}^2 \text{ (Sistema Inglês)} \end{cases}$$

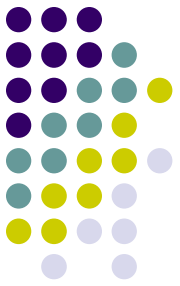
# Termodinâmica

## Sistemas de unidade

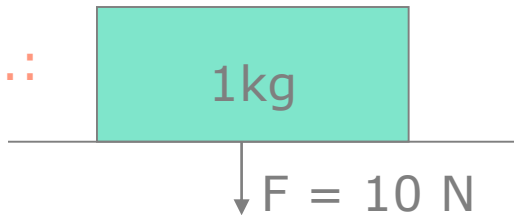
**TABELA 1.2 Unidades do Sistema Americano de Engenharia Utilizadas neste Livro**

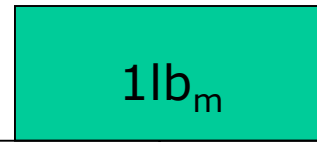
| Grandeza Física | Nome da Unidade | Símbolo |
|---|---|---|
| | *Unidades Básicas* | |
| Comprimento | pé | ft |
| Massa | libra (massa) | $lb_m$ |
| Força | libra (força) | $lb_f$ |
| Tempo | segundo, hora | s, h |
| Temperatura | grau Rankine | °R |
| | *Unidades Derivadas* | |
| Energia | unidade térmica britânica libra pé (força) | Btu, $(ft)(lb_f)$ |
| Força | cavalo-vapor | hp |
| Densidade | libra (massa) por pé cúbico | $lb_m/ft^3$ |
| Velocidade | pé por segundo | ft/s |
| Aceleração | pé por segundo quadrado | $ft/s^2$ |
| Pressão | libra (força) por polegada quadrada | $lb_f/in.^2$ |
| Capacidade calorífica | Btu por libra (massa) por grau F | $Btu/(lb_m)(°F)$ |

# Termodinâmica

## Sistemas de unidade

$$a = 32{,}174 \quad \frac{ft}{s^2}$$

<u>Condição:</u> é preciso que o valor numérico da força e da massa seja o mesmo na superfície da Terra.

S.I.:

F=C.m.a

$$F = C \left| 1\ kg \right| \frac{10\ m}{s^2} = 10\ N$$

$$C = 1 \frac{N.s^2}{Kg.m}$$

Permite transformar N em $kg.m.s^{-2}$

F=C.m.a

$$F = C \left| 1\ lb_m \right| \frac{32{,}174\ ft}{s^2} = 1\ lb_f$$

$$\text{“}g_c\text{” ou} \quad C = \frac{1}{32{,}174} \frac{lb_f.s^2}{lb_m.ft}$$

“$g_c$” transforma $lb_f$ em $lb_m.ft.s^{-2}$

# Termodinâmica
## Sistemas de unidade

### Equivalentes de Volume

| $in^3$ | $ft^3$ | Galões americanos | litros | $m^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $5,787 \times 10^{-4}$ | $4,329 \times 10^{-3}$ | $1,639 \times 10^{-2}$ | $1,639 \times 10^{-5}$ |
| $1,728 \times 10^3$ | 1 | 7,481 | 28,32 | $2,832 \times 10^{-2}$ |
| $2,31 \times 10^2$ | 0,1337 | 1 | 3,785 | $3,785 \times 10^{-3}$ |
| 61,03 | $3,531 \times 10^{-2}$ | 0,2642 | 1 | $1,000 \times 10^{-3}$ |
| $6,102 \times 10^4$ | 35,31 | 264,2 | 1.000 | 1 |

### Equivalentes de Massa

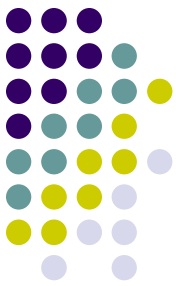
| onças (avoir-du-poids) | libras | grãos | gramas |
|---|---|---|---|
| 1 | $6,25 \times 10^{-2}$ | $4,375 \times 10^2$ | 28,35 |
| 16 | 1 | $7 \times 10^3$ | $4,536 \times 10^2$ |
| $2,286 \times 10^{-3}$ | $1,429 \times 10^{-4}$ | 1 | $6,48 \times 10^{-2}$ |
| $3,527 \times 10^{-2}$ | $2,20 \times 10^{-3}$ | 15,432 | 1 |

# Termodinâmica
## Sistemas de unidade

EQUIVALENTES DE MEDIDA LINEAR

| metro | polegada | pé | milha |
|---|---|---|---|
| 1 | 39,37 | 3,2808 | $6{,}214 \times 10^{-4}$ |
| $2{,}54 \times 10^{-2}$ | 1 | $8{,}333 \times 10^{-2}$ | $1{,}58 \times 10^{-5}$ |
| 0,3048 | 12 | 1 | $1{,}8939 \times 10^{-4}$ |
| $1{,}61 \times 10^{3}$ | $6{,}336 \times 10^{4}$ | 5.280 | 1 |

EQUIVALENTES DE POTÊNCIA

| hp | kW | $(ft)(lb_f)/s$ | Btu/s | J/s |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,7457 | 550 | 0,7068 | $7{,}457 \times 10^{2}$ |
| 1,341 | 1 | 737,56 | 0,9478 | $1{,}000 \times 10^{3}$ |
| $1{,}818 \times 10^{-3}$ | $1{,}356 \times 10^{-3}$ | 1 | $1{,}285 \times 10^{-3}$ | 1,356 |
| 1,415 | 1,055 | 778,16 | 1 | $1{,}055 \times 10^{3}$ |
| $1{,}341 \times 10^{-3}$ | $1{,}000 \times 10^{-3}$ | 0,7376 | $9{,}478 \times 10^{-4}$ | 1 |

# Termodinâmica

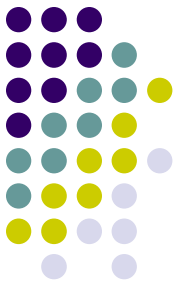
## Sistemas de unidade

EQUIVALENTES DE CALOR, ENERGIA OU TRABALHO

| $(ft)(lb_f)$ | kWh | hp-h | Btu | caloria* | Joule |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,7376 | $2{,}773 \times 10^{-7}$ | $3{,}725 \times 10^{-7}$ | $9{,}484 \times 10^{-4}$ | 0,2390 | 1 |
| 7,233 | $2{,}724 \times 10^{-6}$ | $3{,}653 \times 10^{-6}$ | $9{,}296 \times 10^{-3}$ | 2,3438 | 9,80665 |
| 1 | $3{,}766 \times 10^{-7}$ | $5{,}0505 \times 10^{-7}$ | $1{,}285 \times 10^{-3}$ | 0,3241 | 1,356 |
| $2{,}655 \times 10^{6}$ | 1 | 1,341 | $3{,}4128 \times 10^{3}$ | $8{,}6057 \times 10^{5}$ | $3{,}6 \times 10^{6}$ |
| $1{,}98 \times 10^{6}$ | 0,7455 | 1 | $2{,}545 \times 10^{3}$ | $6{,}4162 \times 10^{5}$ | $2{,}6845 \times 10^{6}$ |
| 74,73 | $2{,}815 \times 10^{-5}$ | $3{,}774 \times 10^{-5}$ | $9{,}604 \times 10^{-2}$ | 24,218 | $1{,}0133 \times 10^{2}$ |
| $3{,}086 \times 10^{3}$ | $1{,}162 \times 10^{-3}$ | $1{,}558 \times 10^{-3}$ | 3,9657 | $1 \times 10^{3}$ | $4{,}184 \times 10^{3}$ |
| $7{,}7816 \times 10^{2}$ | $2{,}930 \times 10^{-4}$ | $3{,}930 \times 10^{-4}$ | 1 | $2{,}52 \times 10^{2}$ | $1{,}055 \times 10^{3}$ |
| 3,086 | $1{,}162 \times 10^{-6}$ | $1{,}558 \times 10^{-6}$ | $3{,}97 \times 10^{-3}$ | 1 | 4,184 |

*A caloria termodinâmica = 4,184 J.

EQUIVALENTES DE PRESSÃO

| mm Hg | in /Hg | bar | atm | kPa | psia |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $3{,}937 \times 10^{-2}$ | $1{,}333 \times 10^{-3}$ | $1{,}316 \times 10^{-3}$ | 0,1333 | $1{,}934 \times 10^{-2}$ |
| 25,40 | 1 | $3{,}386 \times 10^{1}$ | $3{,}342 \times 10^{-2}$ | 3,386 | 0,4912 |
| 750,06 | 29,53 | 1 | 0,9869 | 100,0 | $1{,}415 \times 10^{-3}$ |
| 760,0 | 29,92 | 1,013 | 1 | 101,3 | 14,696 |
| 75,02 | 0,2954 | $1{,}000 \times 10^{-2}$ | $9{,}872 \times 10^{-3}$ | 1 | 0,1451 |
| 51,71 | 2,036 | $6{,}893 \times 10^{-2}$ | $6{,}805 \times 10^{-2}$ | 6,893 | 1 |

## Exercício:

Cem libras de água passam por uma tubulação a uma velocidade de 10 ft/s. Qual é a energia cinética dessa água nas unidades do sistema internacional e em ft.lbf ?

No sistema americano de engenharia de unidades, a viscosidade pode ter as unidades de lbf.h/ft^2, enquanto no SI as unidades são kg/m.s. Converta uma viscosidade de 20 kg/m.s em unidades do sistema americano de engenharia.

## Consistência Dimensional

Massa = M Comprimento = L Tempo = Ø Temperatura = T

Exemplo: qual a dimensão da força?

F = m . a

$$F = kg.\frac{m}{s^2}$$

$$F = M.\frac{L}{\phi^2}$$

M = kg, g, ton, lb, etc...

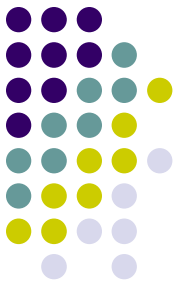
L = m, cm, mm, km, pé, polegada, etc...

Ø = h, min, s, dia, ano, etc...

T = °C, K, °R, °F

## A1 - Sistemas de unidades mais comuns.

| GRANDEZA | DEFINIÇÃO | DIMENSÃO BASE MASSA | DIMENSÃO BASE FORÇA | SISTEMA INTERNACIONAL SI M | SI F | SISTEMA CGS M | CGS F | SISTEMA FPS M | FPS F | SISTEMA MKS* M | MKS* F | SISTEMA FPS* M | FPS* F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Comprimento | Padrão | L | L | metro | metro | centí-metro | centí-metro | pé (ft) | pé (ft) | metro | metro | pé (ft) | pé (ft) |
| Massa | Padrão | M | M | kg | kg | g | g | libra | libra | kg | kg | libra | libra |
| Tempo | Padrão | θ | θ | segundo | segundo | segundo | segund o | segundo | segundo | segundo | segundo | segundo | segundo |
| Temperatura | Definição | T | T | Kelvin | Kelvin | Kelvin | Kelvin | Rankine | Rankine | Kelvin | Kelvin | Rankine | Rankine |
| Força | 2ª Lei de Newton | $\frac{ML}{\theta^2}$ | F | $\frac{kg \cdot m}{s^2}$ | Newton | $\frac{g \cdot cm}{s^2}$ | dina | $\frac{lb \cdot ft}{s^2}$ | poundal | $\frac{kg \cdot m}{s^2}$ | kgf | | lbf |
| Área | | $L^2$ | $L^2$ | $m^2$ | $m^2$ | $cm^2$ | $cm^2$ | $ft^2$ | $ft^2$ | $m^2$ | $m^2$ | $ft^2$ | $ft^2$ |
| Aceleração | $\frac{\text{Velocidade}}{\text{Tempo}}$ | $\frac{L}{\theta^2}$ | $\frac{L}{\theta^2}$ | $\frac{m}{s^2}$ | $\frac{m}{s^2}$ | $\frac{cm}{s^2}$ | $\frac{cm}{s^2}$ | $\frac{ft}{s^2}$ | $\frac{ft}{s^2}$ | $\frac{m}{s^2}$ | $\frac{cm}{s^2}$ | $\frac{ft}{s^2}$ | $\frac{ft}{s^2}$ |
| Pressão | $\frac{\text{Força}}{\text{Área}}$ | $\frac{M}{L\theta^2}$ | $\frac{F}{L^2}$ | $\frac{kg}{m \cdot s^2}$ | Pascal | $\frac{g}{cm \cdot s^2}$ | $\frac{dina}{cm^2}$ | $\frac{lb}{ft \cdot s^2}$ | $\frac{poundal}{ft^2}$ | | $\frac{kgf}{m^2}$ | | $\frac{lbf}{ft^2}$ |
| Energia | Força * Distância | $\frac{mL^2}{\theta^2}$ | FL | $\frac{kg \cdot m^2}{s^2}$ | Joule | $\frac{g \cdot cm^2}{s^2}$ | erg | $\frac{lb \cdot ft^2}{s^2}$ | poundal · ft | | kgf · m | | lbf · ft |
| Potência | $\frac{\text{Energia}}{\text{Tempo}}$ | $\frac{ML}{\theta^3}$ | $\frac{FL}{\theta}$ | $\frac{kg \cdot m^2}{s^3}$ | Watt | $\frac{g \cdot cm^2}{s^3}$ | $\frac{erg}{s}$ | $\frac{lb \cdot ft^2}{s^3}$ | $\frac{poundal \cdot ft}{s}$ | $\frac{kg \cdot m^2}{s^3}$ | $\frac{kgf \cdot m}{s}$ | $\frac{lb \cdot ft^2}{s^3}$ | $\frac{lbf \cdot ft}{s}$ |
| g | Medição | $\frac{L}{\theta^2}$ | $\frac{L}{\theta^2}$ | 9,8 | $\frac{m}{s^2}$ | 980 | $\frac{cm}{s^2}$ | 32,2 | $\frac{ft}{s^2}$ | 9,8 | $\frac{m}{s^2}$ | 32,2 | $\frac{ft}{s^2}$ |
| $g_c$ | Fator da 2ª Lei de Newton | $\frac{ML}{\theta^2}$ | | 1 | $\frac{kg \cdot m}{N \cdot s^2}$ | 1 | $\frac{g \cdot cm}{dina \cdot s^2}$ | 1 | $\frac{lb \cdot ft}{poundal \cdot s^2}$ | 9,8 | $\frac{kg \cdot m}{kgf \cdot s^2}$ | 32,2 | $\frac{lb \cdot ft}{lbf \cdot s^2}$ |
| Taxa de calor | $\frac{\text{Energia}}{\text{Tempo}}$ | $\frac{ML}{F\theta^2}$ | $\frac{FL}{\theta}$ | $\frac{kg \cdot m^2}{s^3}$ | Watt | $\frac{g \cdot cm^2}{s^3}$ | | $\frac{lb \cdot ft^2}{s^3}$ | $\frac{poundal \cdot ft}{s}$ | $\frac{kg \cdot m^2}{s^3}$ | $\frac{kgf \cdot m}{s}$ | $\frac{lb \cdot ft^2}{s^3}$ | $\frac{lbf \cdot ft}{s}$ |
| Viscosidade | | $\frac{M}{L\theta}$ | $\frac{F\theta}{L^2}$ | $\frac{kg}{m \cdot s}$ | $\frac{N \cdot s}{m^2}$ | Poise | $\frac{dina \cdot s}{cm^2}$ | $\frac{lb}{ft \cdot s}$ | $\frac{poundal \cdot s}{ft^2}$ | $\frac{kg}{m \cdot s}$ | $\frac{kgf \cdot s}{m^2}$ | $\frac{lb}{ft \cdot s}$ | $\frac{lbf \cdot s}{ft^2}$ |

Exercício:

A pressão pode ser obtida por:

$$P = \rho . g . h$$

$$ou$$

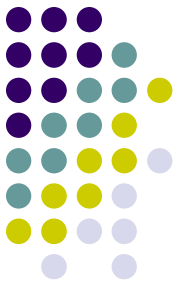
$$P = \frac{F}{área}$$

Essas duas equações possuem consistência dimensional ??

Qual a dimensão do número de Reynolds, dado pela equação abaixo ??

$$N_{\text{Re}} = \frac{D . v . \rho}{\mu}$$

$$\begin{cases} D = diâmetro \\ v = velocidade \\ \rho = densidade \\ \mu = viscosidade [ex.: g / cm.s] \end{cases}$$

# Exercício:

Explique se a seguinte equação para a vazão através de um vertedouro retangular tem consistência dimensional. (Esta é a equação de Francis modificada).

$$q = 0,415(L - 0,2h_0)h_0^{1,5}\sqrt{2g}$$

q = vazão volumétrica [ft^3/s]; L=altura da crista [ft]; h0=carga acima do vertedouro [ft]; g=aceleração da gravidade [32,2ft/s^2].

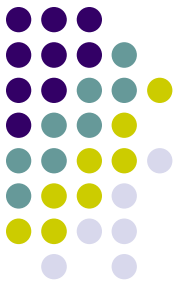
A equação abaixo representa o comportamento de um gás e é chamada de Equação de van der Walls. Considere as unidades ao lado da equação. Qual será a unidade de “R”?

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right).(V - b) = R.T$$

- a = ?
- b = ?
- V = volume, cm^3
- P = pressão, atm
- T = temperatura, K

**Sistema:** Região do espaço onde ocorrem os processos (nosso objeto de estudo).

Tipos de Sistemas

**Ambiente ou Vizinhança:** Região externa ao sistema que pode interagir com ele.

**Fronteira:** é o envoltório que separa o sistema da vizinhança. Ex: Fronteiras adiabáticas, diatérmicas, rígidas, móveis, impermeáveis, permeáveis...

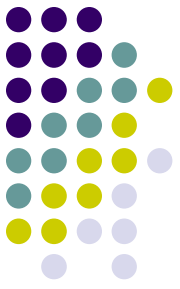
**Tipos de sistemas**

**Isolado:** Não trocam massa nem energia com o ambiente.

**Fechado:** Não trocam massa com o ambiente mas trocam energia.

**Aberto:** Trocam massa nem energia com o ambiente.

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**Propriedades de estado:** São características de um sistema cujos valores numéricos podem ser conhecidos independentemente do caminho do processo. Algumas propriedades são medidas diretamente (T, P) outras determinadas indiretamente (U).

**Estado:** Condição do sistema descrito por suas propriedades.

**Funções de caminho:** Variáveis que dependem do histórico do processo. Ex: Calor e trabalho, taxas (vazões mássicas, molares...)

**Processo:** Resultado da variação das propriedades de estado. É o caminho definido pelas sucessivas transformações do sistema de um estado para outro.

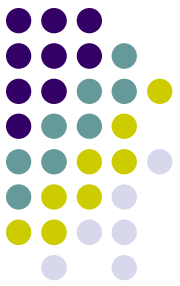
**Propriedades de estado**

# Conceitos Fundamentais

**Equilíbrio:** Estado no qual as propriedades não variam com o tempo. Mudanças microscópicas podem estar ocorrendo mas se anulando.

Todas as forças motrizes encontram-se equilibradas ⇒ A existência de todos estes equilíbrios determina o equilíbrio termodinâmico total.

- Pressão ⇒ transferência de energia como trabalho.
- Temperatura ⇒ transferência de energia como calor.
- Potencial químico ⇒ transferência de massa de uma fase a outra ou possibilidade ou não de haver reação química.

Tipos de Propriedades

# Termodinâmica

## Principais Propriedades

**Volume:** Representa o tamanho de um sistema, obtida pelo produto de três comprimentos.

**Massa específica:** $\rho = \lim_{V \to V'} \left( \frac{m}{V} \right)$

Onde V’ é a menor unidade de volume na qual existe um valor definido para esta razão.

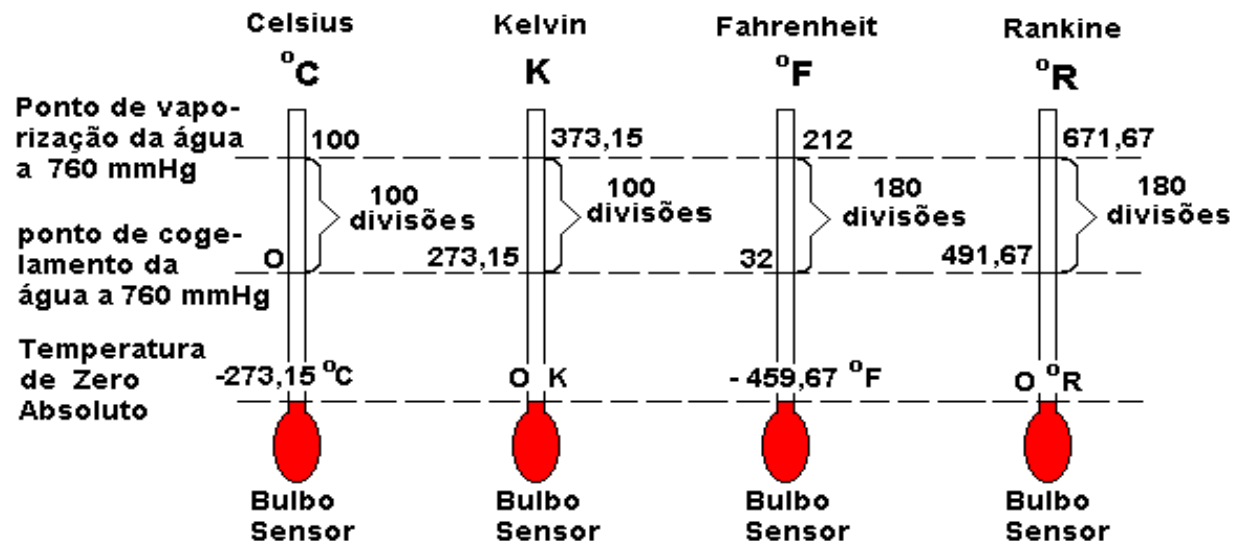
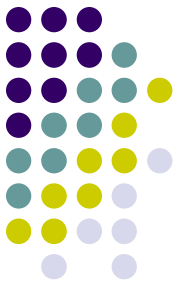
**Volume Específico:** $(\nu = 1/\rho = V/m)$

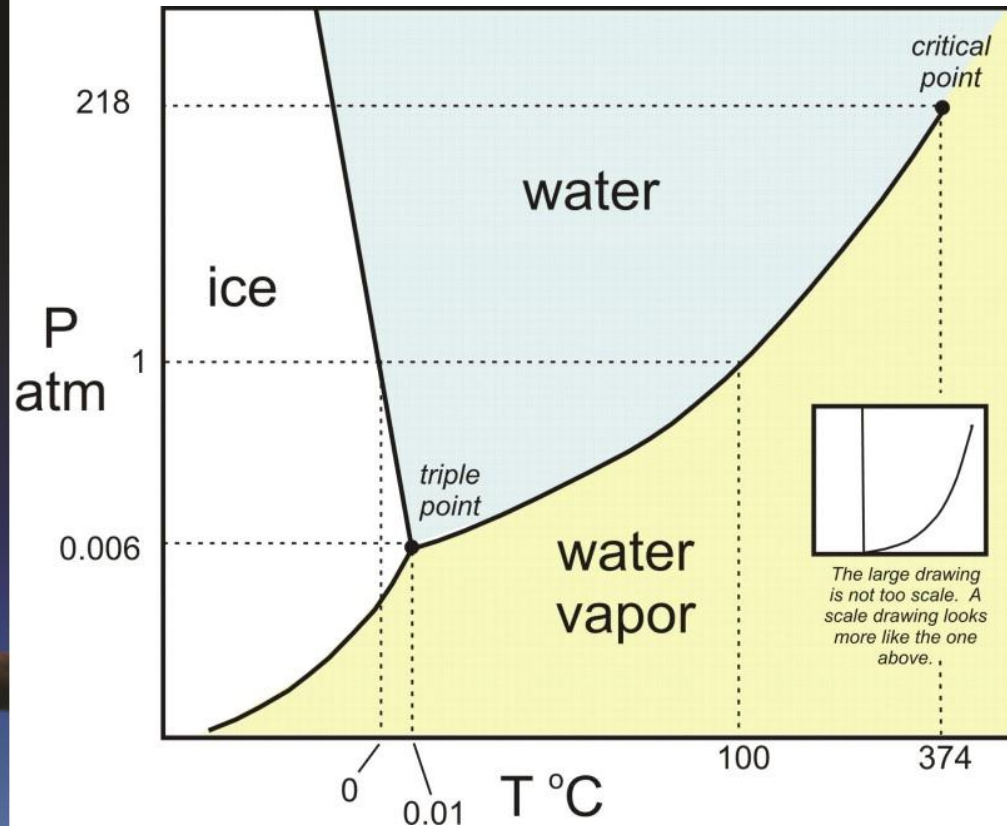
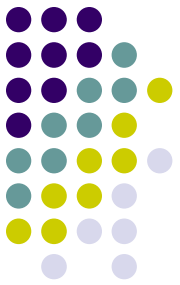
**Volume Molar:** $(\surd = V/n = \nu\ M)$

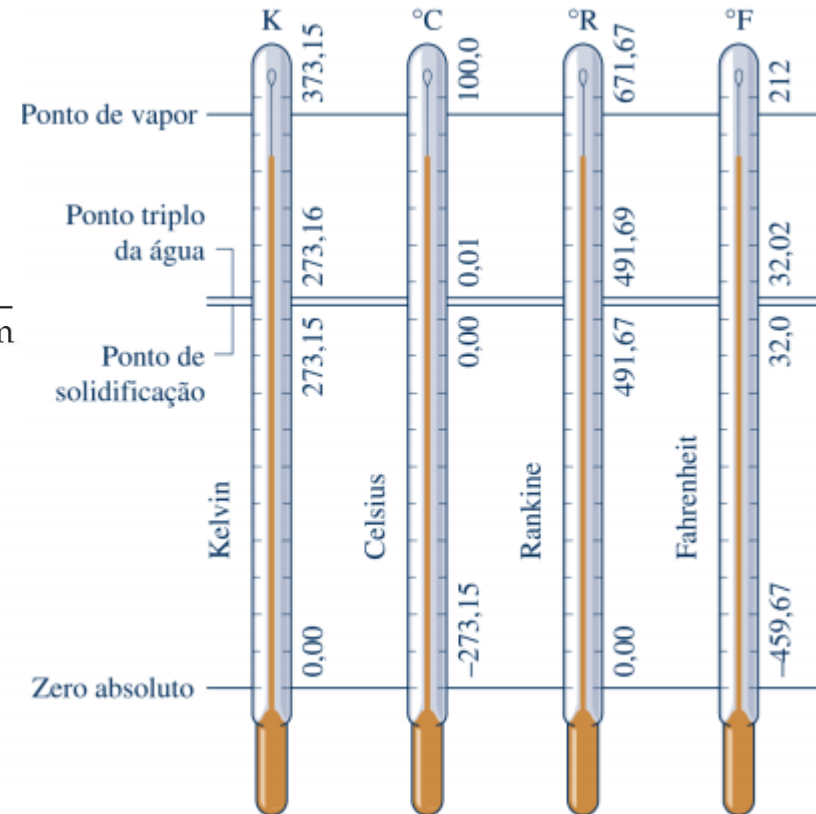
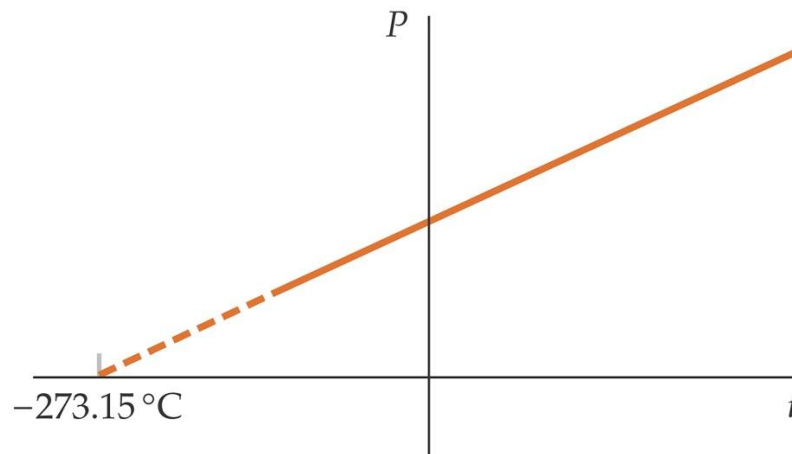
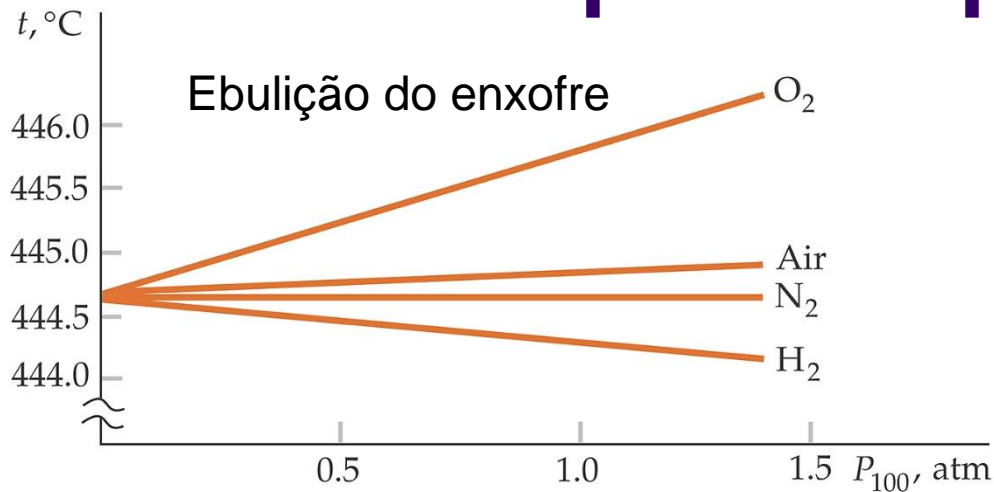
**Temperatura:** Representa o grau de agitação de um sistema de partículas em equilíbrio térmico.

T(K) = T(°C) + 273,15

T(R) = T(°F) + 459,67

T(R) = 1,8 x T(K)

T(°F) = 1,8 x T(°C) + 32

# Termodinâmica

## Principais Propriedades

# Termodinâmica

## Principais Propriedades

# Principais Propriedades

**Pressão:** definida como a força normal dividida pela área da seção transversal em um ponto.

$$p = \lim_{A \to A'} \left( \frac{F_{normal}}{A} \right)$$

Onde A’ é a menor unidade de volume na qual existe um valor definido para esta razão.

Pressão absoluta maior do que a pressão atmosférica local

$p$ (absoluta)

$p$ (manométrica)

Pressão atmosférica

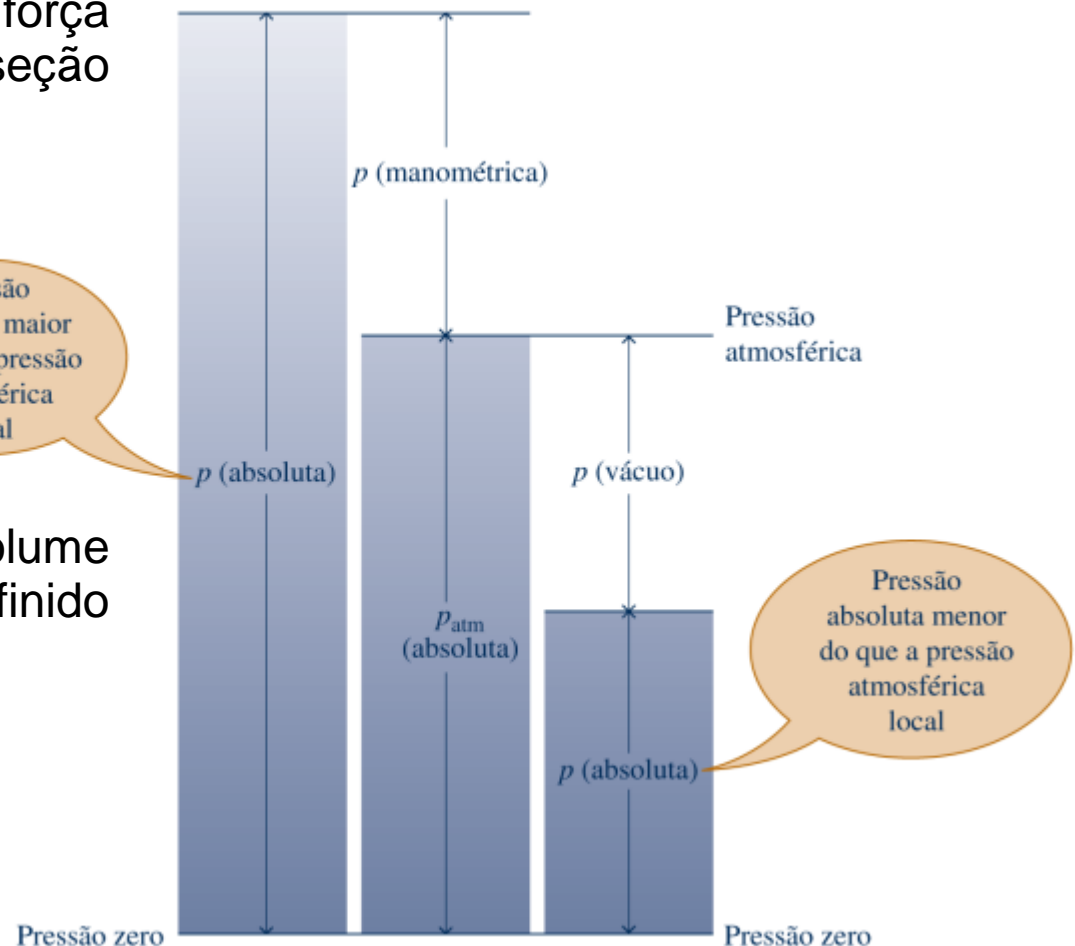
$p$ (vácuo)

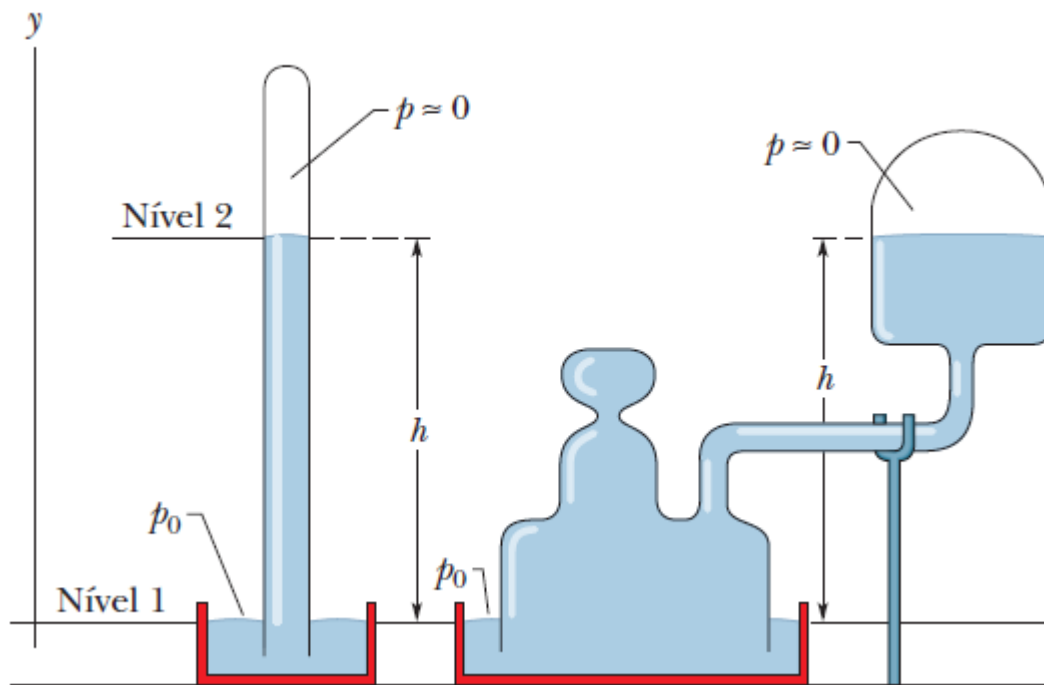
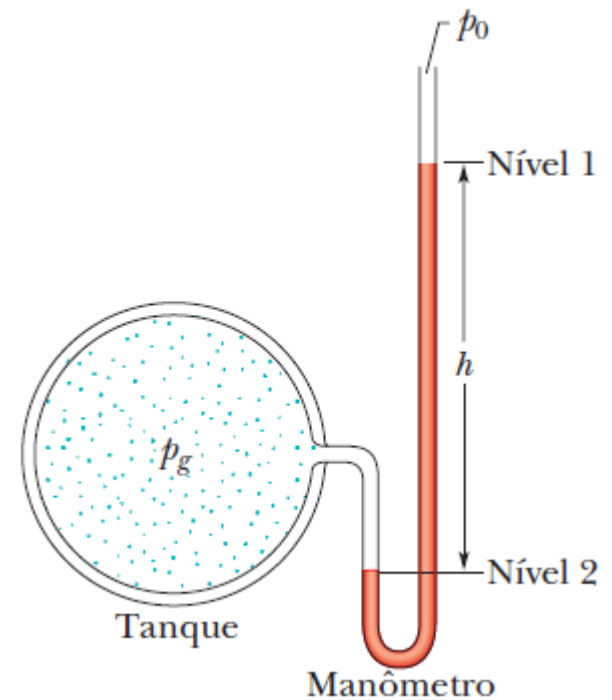
$p_{atm}$ (absoluta)

Pressão absoluta menor do que a pressão atmosférica local

$p$ (absoluta)

Pressão zero

Pressão zero

# Termodinâmica

## Principais Propriedades

$$p_0 = \rho g h$$

$$p_m = p - p_0 = \rho g h$$

1 atmosfera (atm) = $1{,}01 \times 10^5$ Pa = 760 torr = 14,7 libras/polegada$^2$ .

# Termodinâmica

## Principais Propriedades

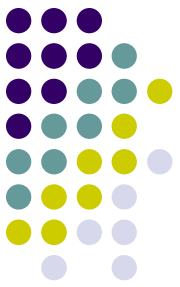
# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**A regra de fases de Gibbs:** Especifica as condições necessárias que determinam o equilíbrio, ou seja, permite estabelecer as características geométricas do equilíbrio.

É um guia útil para determinar quantas propriedades (como P, T, composição, H), têm de ser especificadas para a definição conclusiva de todas as propriedades e número de fases restantes capazes de coexistir em qualquer sistema em equilíbrio.

Considere um sistema constituído por $\pi$ fases e contendo $N$ componentes que não reagem. O número de graus de liberdade no equilíbrio é a diferença entre o número total de variáveis necessárias para caracterizar o estado intensivo do sistema e o número de equações independentes que podem ser escritas com estas variáveis.

$$F = NI - NE$$

Onde NI é o número total de variáveis intensivas e NE é o número de equações independentes.

As variáveis itensivas da regra das fases são:

- (N – 1) composições em cada fase;
- 1 temperatura;
- 1 pressão.

$$NI = (N-1)\pi + \underbrace{\boxed{1}}_{\text{Temperatura}} + \underbrace{\boxed{1}}_{\text{Pressão}}$$

$$NI = 2 + N\pi - \pi$$

# Termodinâmica

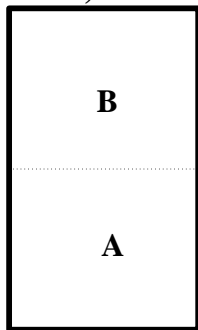
## Conceitos Fundamentais

Para um melhor entendimento das equações independentes referentes ao equilíbrio entre fases, considere os seguintes problemas:

***Sistema Binário***

T, P

B

A

Sistema binário constituído por duas fases

***Sistema Ternário***

T, P

B

A

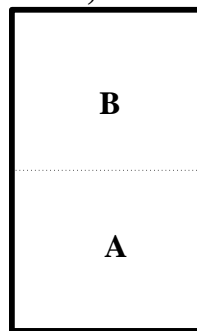
Sistema ternário constituído por duas fases

***Sistema Ternário***

T, P

C

B

A

Sistema ternário constituído por três fases

As equações independentes são:

$\mu_1^A = \mu_1^B$ $\mu_2^A = \mu_2^B$

$\mu_1^A = \mu_1^B$ $\mu_2^A = \mu_2^B$ $\mu_3^A = \mu_3^B$

$\mu_1^A = \mu_1^B$ $\mu_2^A = \mu_2^B$ $\mu_3^A = \mu_3^B$

$\mu_1^A = \mu_1^C$ $\mu_2^A = \mu_2^C$ $\mu_3^A = \mu_3^C$

Duas fases e dois componentes: NE = 2;
Duas fases e três componentes: NE = 3;
Três fases e dois componentes: NE = 4;
Três fases e três componentes: NE = 6.

Equações dependentes

$\mu_1^B = \mu_1^C$ $\mu_2^B = \mu_2^C$ $\mu_3^B = \mu_3^C$

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

Portanto, para N componentes e π fases, o número de equações independentes são:

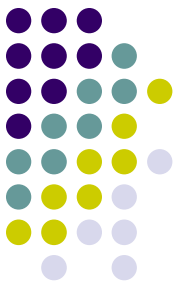
$$NE = (\pi - 1)N$$
$$= \pi N - N$$

Em certas situações, restrições especiais podem ser impostas ao sistema de forma que permitam que equações adicionais sejam escritas. Assim:

$$NE = \pi N - N + s$$

Logo:

$$F = NI - NE$$
$$= 2 + N\pi - \pi - (\pi N - N + s)$$
$$= 2 + N - \pi - s$$

$$F = 2 - \pi + N$$

- $\pi \Rightarrow$ número de fases;
- $N \Rightarrow$ número de espécies químicas;
- $F \Rightarrow$ variância (ou graus de liberdade)

1. Água líquida em equilíbrio com o seu vapor;

   Especificar *T* ou *P*

2. Água líquida com uma mistura de vapor d'água e nitrogênio.

   Especificar *T* e *P*

# Termodinâmica

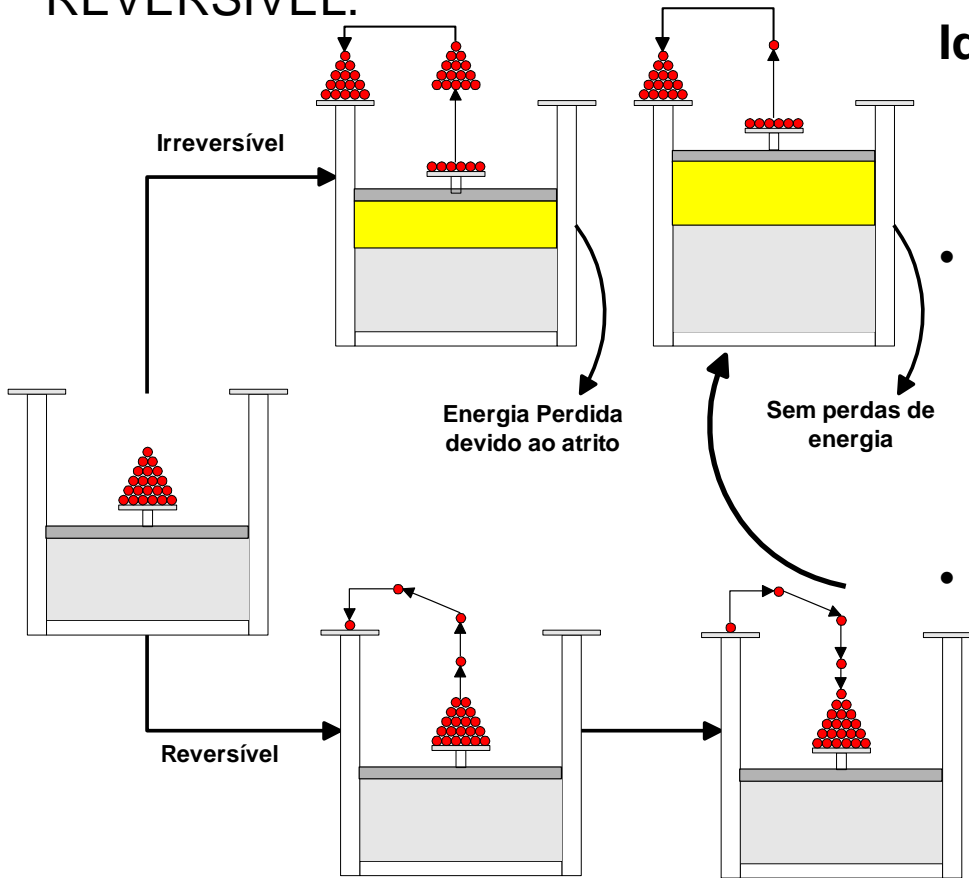
## Conceitos Fundamentais

Tabela 1 - Características Geométricas do Equilíbrio de Fases

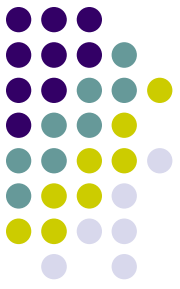
| Componentes | Número de Fases | Graus de Liberdade do Sistema | Características Geométricas |
|---|---|---|---|
| 1 | 1<br>2<br>3 | 2<br>1<br>0 | Superfícies<br>Linhas<br>Pontos |
| 2 | 1<br>2<br>3<br>4 | 3<br>2<br>1<br>0 | Volumes<br>Superfícies<br>Linhas<br>Pontos |
| 3 | 1<br>2<br>3<br>4<br>5 | 4<br>3<br>2<br>1<br>0 | Planos<br>Volumes<br>Superfícies<br>Linhas<br>Pontos |

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**Processo Reversível:** Quando a sua direção pode ser revertida em qualquer ponto por uma variação infinitesimal nas condições externas, o processo é denominado REVERSÍVEL.

**Idealização:** permite basear os cálculos nas propriedades do sistema (estados de equilíbrio)

- Um processo reversível nunca está afastado mais do que infinitesimalmente do equilíbrio e, consequentemente, atravessa uma sucessão de estados de equilíbrio.

- Processo pode ser revertido para o mesmo estado inicial quando efetuado o caminho inverso

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**Não-Equilíbrio:** descrito só pelos estados inicial e final.

Deve-se salientar que todos os processos executados com substâncias reais em intervalos de tempo finitos são acompanhados, com alguma intensidade, por efeitos dissipativos de algum tipo, e todos são, consequentemente, irreversíveis.

- **As leis da termodinâmica são válidas para sistemas em equilíbrio ou não**
- **Todo sistema exibe um certo número de propriedades que o identifica, esteja em equilíbrio ou não**

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**Trabalho:** É uma forma de energia em trânsito entre o sistema e suas vizinhanças resultante do deslocamento de uma força externa que atua sobre o sistema.

No ponto de vista molecular, o trabalho é a transferência de energia que utiliza o movimento organizado. Por exemplo: levantamento de um peso – os átomos constituintes do peso deslocam-se de uma maneira organizada.

$$W_{1-2} = \int_1^2 \delta W \qquad \dot{W} = \frac{\delta W}{dt}$$

Trabalho de Expansão

Trabalho de Compressão

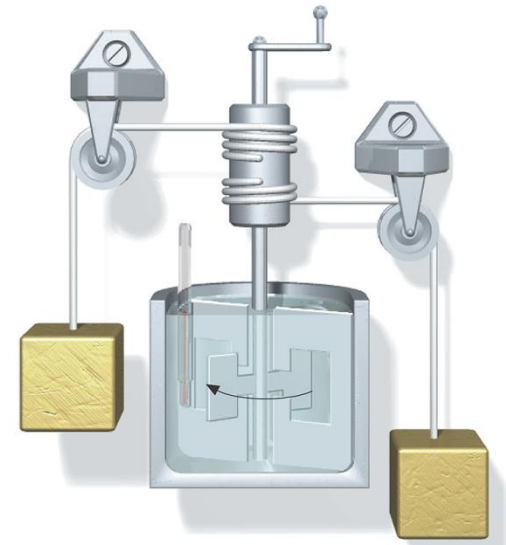
# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**Calor: T**ransferência de energia entre sistema e vizinhança, induzida por uma diferença de temperatura entre eles (força motriz). Ocorre sempre espontaneamente do corpo mais quente para o corpo mais frio. Energia em trânsito (como o trabalho).

$$Q_{1-2} = \int_1^2 \delta Q \qquad\qquad \dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt}$$

Transferência de Calor

Dos experimentos de Joule, conclui-se que a energia que foi adicionada na forma de trabalho ficou contida dentro do sistema (água) na forma de energia interna. Depois, a energia foi removida na forma de calor.

**$\Delta$( Energia do Sistema) + $\Delta$(energia da vizinhança) = 0**

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**Energia:** Relação funcional entre diversas variáveis que podem ser medidas e interpretadas fisicamente. Ex: energia cinética de uma massa é função de sua velocidade

Pode ser "armazenada" no sistema sob forma de energia das moléculas (vibração, rotação, ligações química...) –Energia Interna.

**Energia cinética macroscópica:** É a energia associada ao movimento macroscópico do sistema.

$$W = \int_{x_i}^{x_f} F(x)\, dx = \int_{x_i}^{x_f} ma\, dx, \qquad \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dx}\frac{dx}{dt} = \frac{dv}{dx}v,$$

$$W = \int_{v_i}^{v_f} mv\, dv = m\int_{v_i}^{v_f} v\, dv \qquad = \tfrac{1}{2}mv_f^2 - \tfrac{1}{2}mv_i^2.$$

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**Energia Potencial macroscópica:** É a energia associada à posição macroscópica do sistema em um campo gravitacional.

$$\Delta U = -\int_{y_i}^{y_f} (-mg)\, dy = mg \int_{y_i}^{y_f} dy = mg\Big[\, y \,\Big]_{y_i}^{y_f},$$

$$\Delta U = mg(y_f - y_i) = mg\,\Delta y.$$

- **Energia Interna:** É a soma das energias correspondentes aos movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais das moléculas que constituem o sistema.

$$E_{total} = E_k + E_P + U$$

$$\Delta(\text{energia do sistema}) = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_P$$

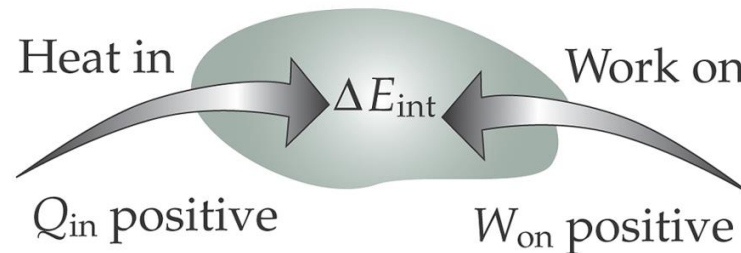
**Primeira Lei da Termodinâmica:** A quantidade total de energia do universo é constante. Isto é, quando desaparece numa forma reaparece simultaneamente em outra.

$$\Delta E_K + \Delta E_P + \Delta U = \pm Q \pm W$$

Balanço da Taxa de Energia

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

Para um sistema fechado não pode ocorrer transferência de energia interna através das fronteiras do sistema. Assim, a troca de energia entre o sistema e suas vizinhanças é feita na forma de calor e trabalho. Portanto, a variação total de energia das vizinhanças é dada por:

Q e W não pertencem nem ao sistema nem às vizinhanças; pertencem à fronteira, isto é, um corpo não possui calor ou trabalho, calor e trabalho são trocas efetuadas entre sistema e vizinhanças.

**Q** e **W** não são funções de estado pois dependem da natureza do processo que causam a modificação.

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

$$dE_{int} = dQ - dW \qquad d(nU) = dQ - P\,d(nV)$$

Volume constante: $dQ = d(nU) \qquad Q = n\,\Delta U$

Pressão constante: $dQ = d(nU) + P\,d(nV) \qquad dQ = d(nU) + d(nPV) = d[n(U + PV)]$

$$H \equiv U + PV$$

$$dH = dU + d(P.V)$$

A tabulação de valores de Q e W para a lista infinita de possíveis processos é impossível. Entretanto as funções de estado intensivas como volume específico, energia interna específica e entalpia específica são propriedades intrínsecas da matéria.

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

**Capacidade Calorífica:** É uma medida da quantidade de calor necessária para aumentar de um grau a temperatura de uma dada massa de material.

Quando a energia é transferida sob a forma de calor, ocorre uma variação de estado que se pode traduzir  por um aumento de temperatura,

$$\delta Q \propto dT$$

onde C é a capacidade calorífica. O conhecimento de C permite calcular a energia na forma de calor, controlando o aumento de temperatura que essa transferência provoca.

$$\delta Q = CdT$$

**Capacidade Calorífica à volume constante:**

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \qquad (V \text{ constante})$$

$$Q = n\Delta U = n\int_{T_1}^{T_2} C_V dT \qquad (V \text{ constante})$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

# Termodinâmica

## Conceitos Fundamentais

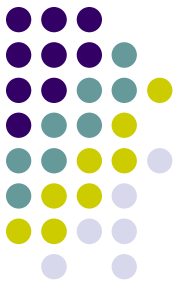
**Capacidade Calorífica à pressão constante:**

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \qquad (P \text{ constante})$$

$$Q = n\Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_P dT \qquad (P \text{ constante})$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

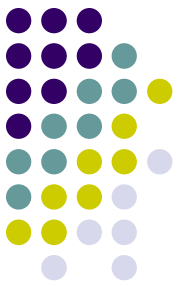
**Relação entre $C_P$ e $C_V$:**

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dU = C_V dT$$

$$dH = C_P dT$$

$$PV = RT$$

$$C_P dT = C_V dT + d(RT) = C_V dT + RdT$$

$$C_P = C_V + R$$

# Termodinâmica

## Propriedades de Fluidos Puros

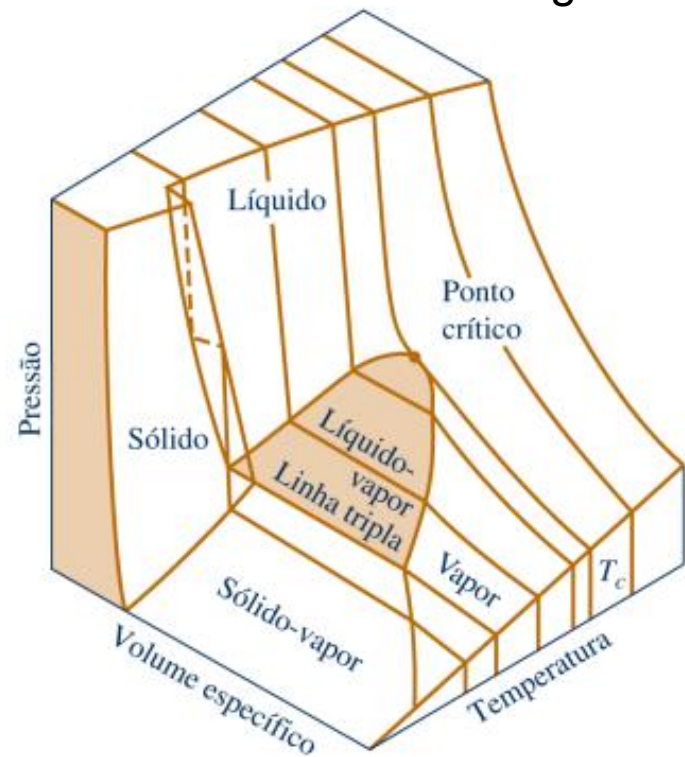
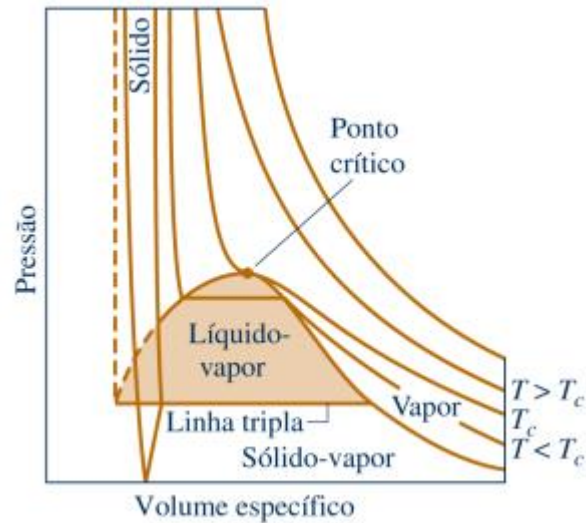
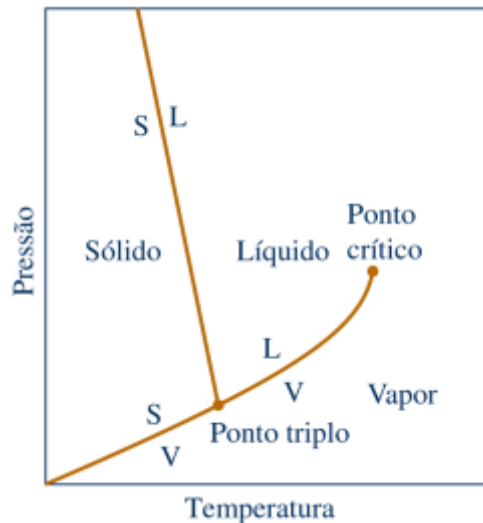
**Comportamento PVT de Substâncias Puras:** Descreve as relações entre Pressão (P), Volume (V) e Temperatura(T)para substâncias puras, homogêneas e em equilíbrio. Descrito pelas Equações de Estado (EDE's).

- A entalpia e a energia interna não são diretamente mensuráveis; Apesar disto, é a partir delas que se calculam as necessidades de calor e trabalho .
- Essas propriedades (U e H) são frequentemente avaliadas a partir de dados volumétricos os quais são parâmetros acessíveis a medição (Pressão/Volume/Temperatura – PVT).
- Além disso, as relações PVT são importantes na medição de fluidos e no dimensionamento de vasos e tubulações.
- Fluidos homogêneos são normalmente divididos em duas classes: líquidos e gases.
- Equilíbrio de fase L-V: Terminologia usada para um fluido puro.

# Termodinâmica

## Propriedades de Fluidos Puros

Fase de Substância Pura

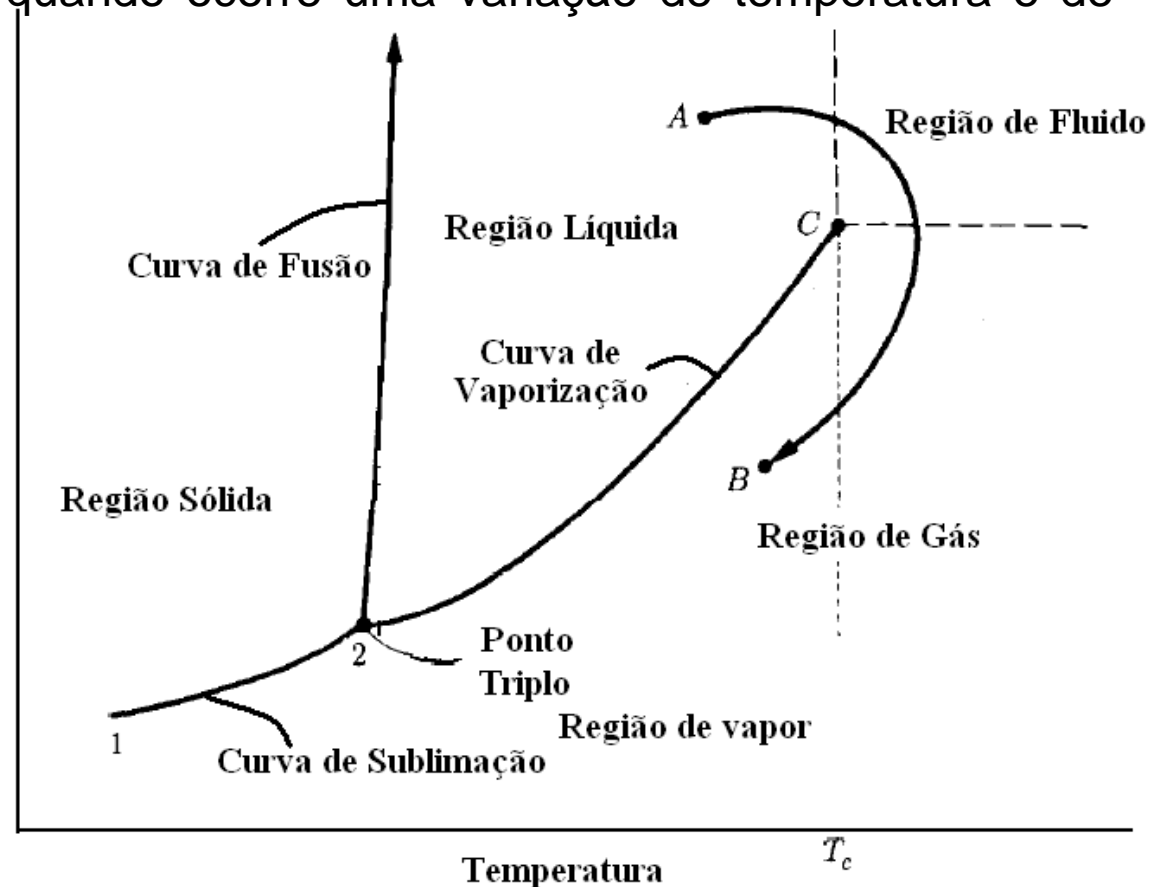
**Sistemas Compressíveis Simples:** Sistemas de substâncias simples comumente encontradas como água ou mistura de gases não-reativos como ar ou a mistura gasolina-ar antes da combustão. Estes sistemas ocorrem em uma vasta gama de aplicações da engenharia.

# Termodinâmica

# Propriedades de Fluidos Puros

**Diagrama de Fases:** Os diagramas termodinâmicos indicam quais as fases em equilíbrio e o que acontece quando ocorre uma variação de temperatura e de pressão.

Fase líquida: uma fase é considerada um líquido se ela puder ser vaporizada pela redução da pressão a uma temperatura constante.

Fase gasosa: uma fase é considerada um gás se ela puder ser condensada pela redução da temperatura a uma pressão constante.

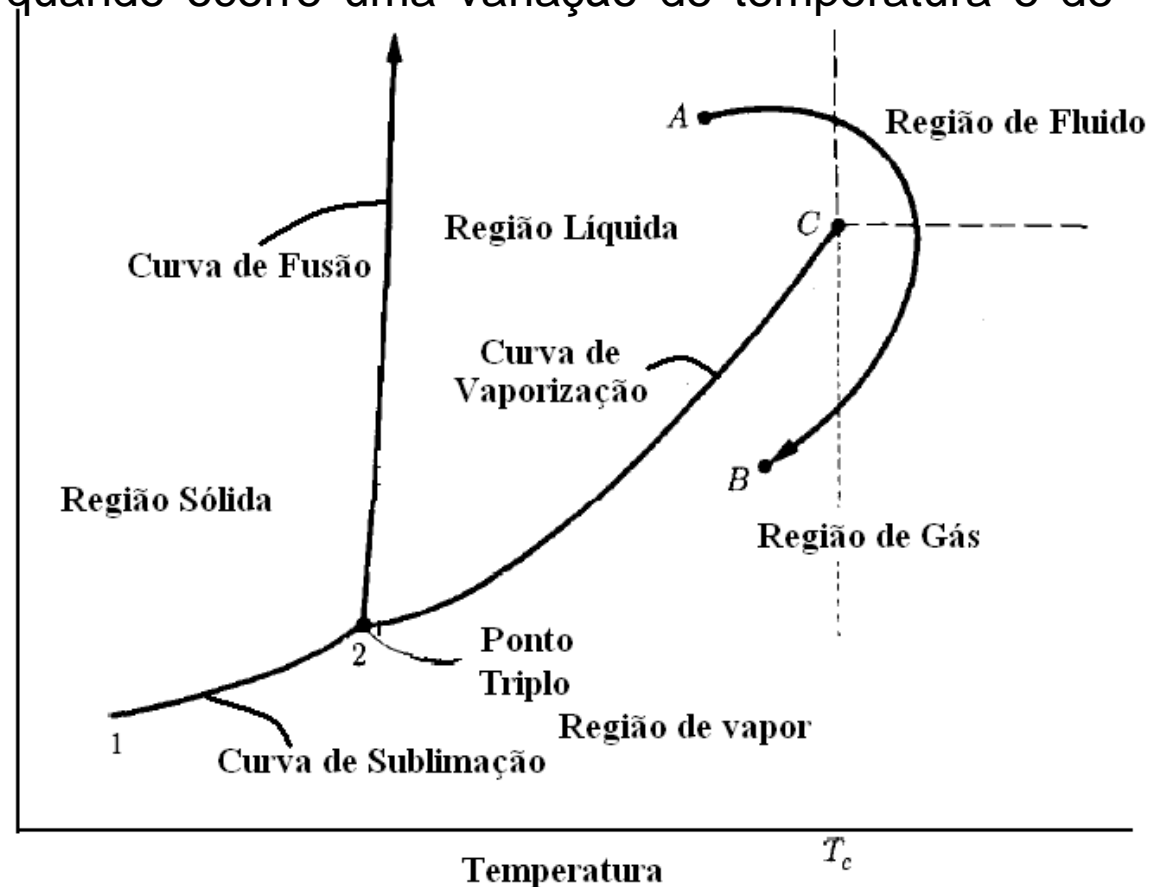
Vapor: o vapor é uma gás que pude ser condensado tanto por compressão a temperatura constante quando por resfriamento a pressão constante.

# Termodinâmica

# Propriedades de Fluidos Puros

**Diagrama de Fases:** Os diagramas termodinâmicos indicam quais as fases em equilíbrio e o que acontece quando ocorre uma variação de temperatura e de pressão.

Ponto C – Ponto crítico:

- Representa a maior pressão e a maior temperatura para as quais líquido e gás coexistem em equilíbrio;
- As fases são indistinguíveis;
- É um estado característico de uma substância.

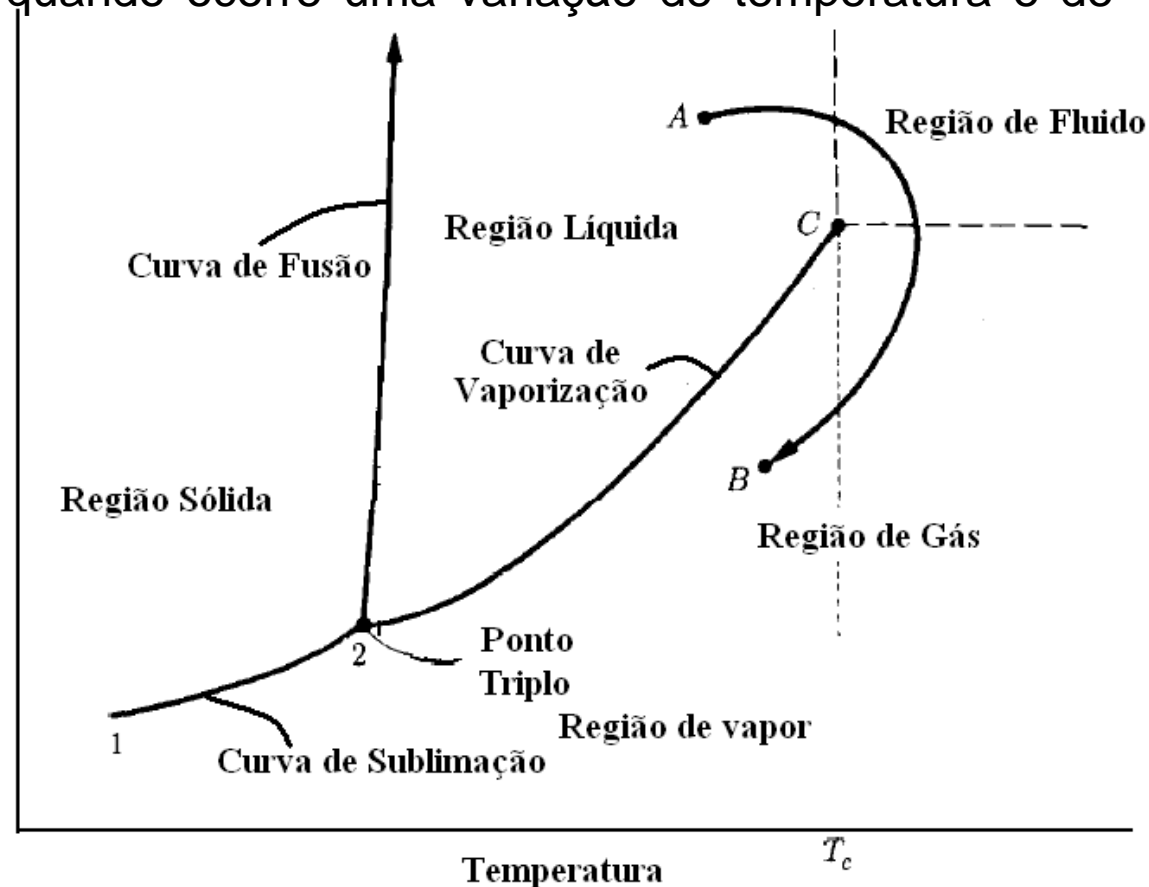
Região de Fluido: são fluidos com temperatura e pressão acima do ponto crítico, não satisfazendo as definições de fase gasosa e de fase líquida. Portanto, não pode ser considerado um gás ou um líquido.

# Termodinâmica

# Propriedades de Fluidos Puros

**Diagrama de Fases:** Os diagramas termodinâmicos indicam quais as fases em equilíbrio e o que acontece quando ocorre uma variação de temperatura e de pressão.

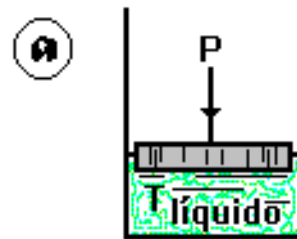
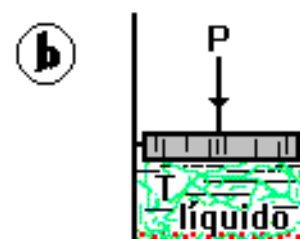
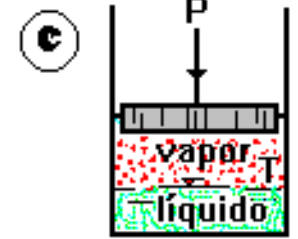
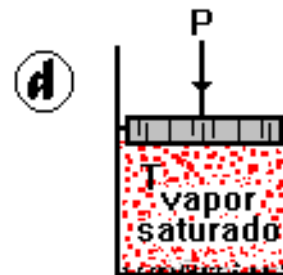
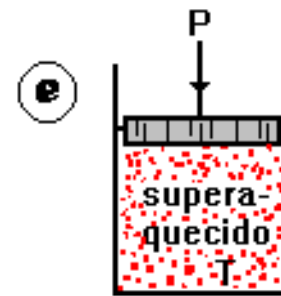
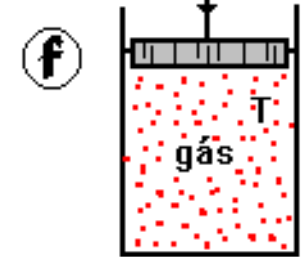
Temperatura de Saturação: Designa a temperatura em que ocorre mudança de fase com a modificação de pressão.

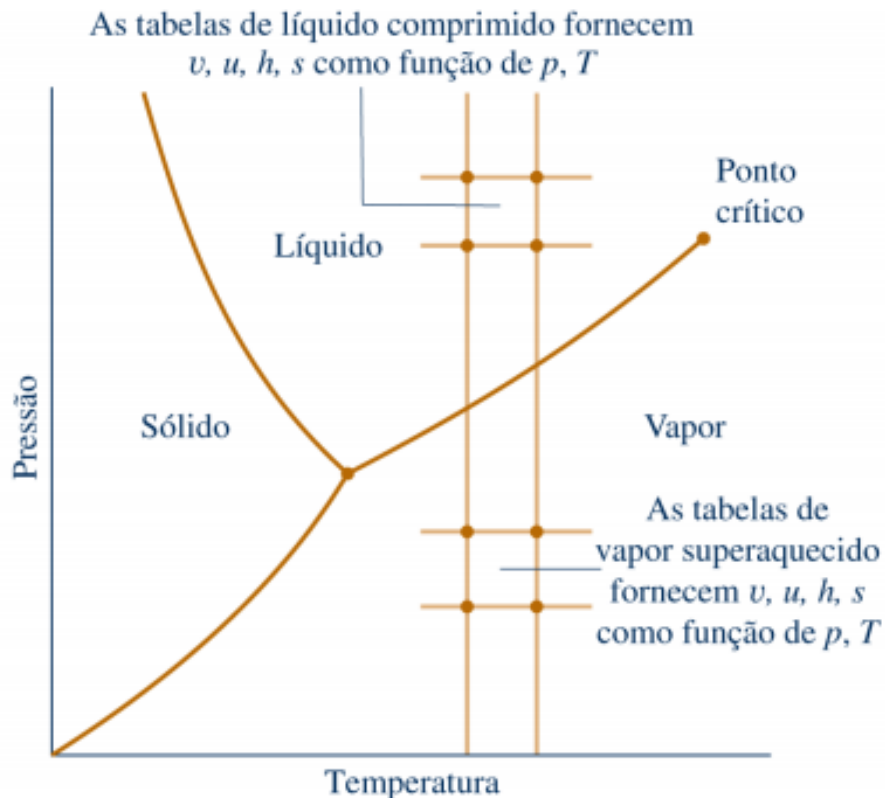
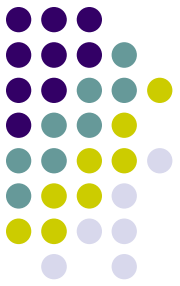
Pressão de Saturação: Designa a pressão em que ocorre mudança de fase com a modificação de temperatura.

Em uma região bifásica, temperatura e pressão NÃO são independentes.

# Termodinâmica

# Propriedades de Fluidos Puros

**Diagram PxV:** A região onde ocorre o equilíbrio líquido-vapor é chamado domo de vapor. Onde o estado em que a substância se encontra é chamado estado de saturação.

Liquido para Vapor
Vapor para Liquido

# Termodinâmica

## Propriedades de Fluidos Puros

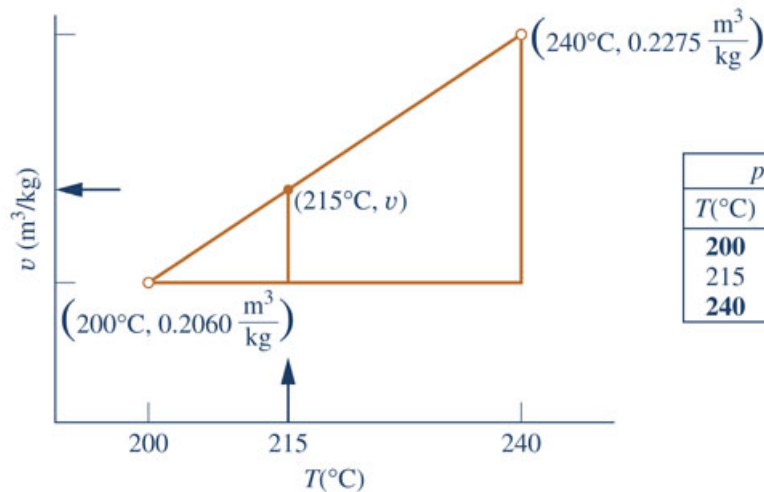
**Tabelas de propriedades termodinâmicas:** Em geral todas as tabelas têm a mesma forma – usamos a tabela de vapor d'água por comodidade (usada em plantas de potência e em processos industriais).

# Termodinâmica

- **Exemplo**: Propriedades associadas ao vapor d'agua superaquecido a 10MPa e 400°C.
  - $v$ = 0.02641 m³/kg
  - $u$ = 2832.4 kJ/kg
  - $h$ = 3096.5 kJ/kg
  - $s$ = 6.2120 kJ/kg·K

| T °C | v m³/kg | u kJ/kg | h kJ/kg | s kJ/kg·K | v m³/kg | u kJ/kg | h kJ/kg | s kJ/kg·K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | p = 80 bar = 8.0 MPa ($T_{sat}$ = 295.06°C) | | | | p = 100 bar = 10.0 MPa ($T_{sat}$ = 311.06°C) | | | |
| Sat. | 0.02352 | 2569.8 | 2758.0 | 5.7432 | 0.01803 | 2544.4 | 2724.7 | 5.6141 |
| 320 | 0.02682 | 2662.7 | 2877.2 | 5.9489 | 0.01925 | 2588.8 | 2781.3 | 5.7103 |
| 360 | 0.03089 | 2772.7 | 3019.8 | 6.1819 | 0.02331 | 2729.1 | 2962.1 | 6.0060 |
| 400 | 0.03432 | 2863.8 | 3138.3 | 6.3634 | 0.02641 | 2832.4 | 3096.5 | 6.2120 |
| 440 | 0.03742 | 2946.7 | 3246.1 | 6.5190 | 0.02911 | 2922.1 | 3213.2 | 6.3805 |
| 480 | 0.04034 | 3025.7 | 3348.4 | 6.6586 | 0.03160 | 3005.4 | 3321.4 | 6.5282 |

# Termodinâmica

- Quando um estado não se encontra dentro dos valores fornacidos pela tabela, uma interpolação linear se faz necessária entre os valores adjacentes.
  **Exemplo**: Volume específico (***v***) associado ao vapor superaquecido a 10 bar e 215ºC.

$$slope = \frac{(0.2275 - 0.2060)\ m^3/kg}{(240 - 200)^oC} = \frac{(v - 0.2060)\ m^3/kg}{(215 - 200)^oC}$$

$$v = 0.2141\ m^3/kg$$

| $p$ = 10 bar | |
|---|---|
| T(°C) | v (m³/kg) |
| **200** | **0.2060** |
| 215 | v = ? |
| **240** | **0.2275** |

| T °C | v m³/kg | u kJ/kg | h kJ/kg | s kJ/kg·K |
|---|---|---|---|---|
| | $p$ = 10 bar = 1.0 MPa ($T_{sat}$ = 179.91°C) | | | |
| Sat. | 0.1944 | 2583.6 | 2778.1 | 6.5865 |
| 200 | 0.2060 | 2621.9 | 2827.9 | 6.6940 |
| 240 | 0.2275 | 2692.9 | 2920.4 | 6.8817 |

# Termodinâmica

**Exemplo:**

**Determinar as propriedades termodinâmicas do nitrogênio a 100 K e 0,09003 m³/kg. Qual a fase?**

$$V_L = 0{,}001452\ \text{m}^3/\text{kg}$$ $$V_V = 0{,}03120\ \text{m}^3/\text{kg}$$ $$V > V_V \Rightarrow \text{Vapor superaquecido}$$

1. **Para $P_0$ = 200 kPa e T = 100 K**

$$V_0 = 0{,}14252\ \text{m}^3/\text{kg}$$

$$U_0 = 71{,}73\ \text{kJ/kg}$$

$$H_0 = 100{,}24\ \text{kJ/kg}$$

$$S_0 = 5{,}4775\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K}$$

2. **Para $P_1$ = 400 kPa e T = 100 K**

$$V_1 = 0{,}06806\ \text{m}^3/\text{kg}$$

$$U_1 = 69{,}30\,\text{kJ/kg}$$

$$H_1 = 96{,}52\ \text{kJ/kg}$$

$$S_1 = 5{,}2466\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K}$$

$$P = c_0 + c_1 V = 340{,}99\ \text{kPa}$$

$$H = c_0 + c_1 V = 97{,}61761483\ \text{kJ/kg}$$

$$U = c_0 + c_1 V = 70{,}0170\ \text{kJ/kg}$$

$$S = c_0 + c_1 V = 5{,}3147\ \text{kJ/kg}\cdot\text{K}$$

# Termodinâmica

- Região de equiíbrio Líquido-Vapor.

| Temp °C | Press. bar | Specific Volume m³/kg Sat. Liquid $v_f \times 10^3$ | Sat. Vapor $v_g$ | Internal Energy kJ/kg Sat. Liquid $u_f$ | Sat. Vapor $u_g$ | Enthalpy kJ/kg Sat. Liquid $h_f$ | Evap. $h_{fg}$ | Sat. Vapor $h_g$ | Entropy kJ/kg·K Sat. Liquid $s_f$ | Sat. Vapor $s_g$ | Temp °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| .01 | 0.00611 | 1.0002 | 206.136 | 0.00 | 2375.3 | 0.01 | 2501.3 | 2501.4 | 0.0000 | 9.1562 | .01 |
| 4 | 0.00813 | 1.0001 | 157.232 | 16.77 | 2380.9 | 16.78 | 2491.9 | 2508.7 | 0.0610 | 9.0514 | 4 |
| 5 | 0.00872 | 1.0001 | 147.120 | 20.97 | 2382.3 | 20.98 | 2489.6 | 2510.6 | 0.0761 | 9.0257 | 5 |
| 6 | 0.00935 | 1.0001 | 137.734 | 25.19 | 2383.6 | 25.20 | 2487.2 | 2512.4 | 0.0912 | 9.0003 | 6 |
| 8 | 0.01072 | 1.0002 | 120.917 | 33.59 | 2386.4 | 33.60 | 2482.5 | 2516.1 | 0.1212 | 8.9501 | 8 |

**Determinação do volume específico de uma mistura:**

Qualidade (Título): é a razão entre a massa de vapor e a massa total da mistura líquido e vapor.

$$x = \frac{m_V}{m_{Total}} = \frac{m_V}{m_V + m_L}$$

$$V_{Total}^{L} = m_L V_L \qquad V_{Total}^{V} = m_V V_V$$

$$V_{Total} = V_{Total}^{L} + V_{Total}^{V} = m_L V_L + m_V V_V$$

$$V_{Total} = m_{Total} V$$

$$m_{Total} V = V_{Total}^{L} + V_{Total}^{V} = m_L V_L + m_V V_V$$

$$V = \left(\frac{m_L}{m_{Total}}\right) V_L + \left(\frac{m_V}{m_{Total}}\right) V_V = \left(\frac{m_L}{m_{Total}}\right) V_L + x V_V$$

$$1 = \frac{m_L}{m_{Total}} + \frac{m_V}{m_{Total}}$$

$$\frac{m_L}{m_{Total}} = 1 - \frac{m_V}{m_{Total}} = 1 - x$$

$$V = (1 - x) V_L + x V_V$$

$$M = (1 - x) M_L + x M_V$$

$$U = (1 - x).U_L + x.U_V$$

$$H = (1 - x).H_L + x.H_V$$

# Termodinâmica

- **Exemplo**: Um sIstema consiste no equilíbrio líquido-vapor da água a 6ºC e qualidade de 0,4. Determine o volume específico da mistura em $m^3/kg$.

$$v = v_f + x(v_g - v_f)$$

$$v = 1.001\times10^{-3}\ m^3/kg + 0.4(137.734 - 1.001\times10^{-3})\ m^3/kg$$

$$v = 55.094\ m^3/kg$$

**Table A-2**

| Temp °C | Press. bar | Specific Volume m³/kg | | Internal Energy kJ/kg | | Enthalpy kJ/kg | | | Entropy kJ/kg·K | | Temp °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Sat. Liquid $v_f\times10^3$ | Sat. Vapor $v_g$ | Sat. Liquid $u_f$ | Sat. Vapor $u_g$ | Sat. Liquid $h_f$ | Evap. $h_{fg}$ | Sat. Vapor $h_g$ | Sat. Liquid $s_f$ | Sat. Vapor $s_g$ | |
| .01 | 0.00611 | 1.0002 | 206.136 | 0.00 | 2375.3 | 0.01 | 2501.3 | 2501.4 | 0.0000 | 9.1562 | .01 |
| 4 | 0.00813 | 1.0001 | 157.232 | 16.77 | 2380.9 | 16.78 | 2491.9 | 2508.7 | 0.0610 | 9.0514 | 4 |
| 5 | 0.00872 | 1.0001 | 147.120 | 20.97 | 2382.3 | 20.98 | 2489.6 | 2510.6 | 0.0761 | 9.0257 | 5 |
| 6 | 0.00935 | 1.0001 | 137.734 | 25.19 | 2383.6 | 25.20 | 2487.2 | 2512.4 | 0.0912 | 9.0003 | 6 |
| 8 | 0.01072 | 1.0002 | 120.917 | 33.59 | 2386.4 | 33.60 | 2482.5 | 2516.1 | 0.1212 | 8.9501 | 8 |

- **Exemplo**: Um vaso contendo um volume de 0,4 m³ contém 2,0 kg de uma mistura de água líquida e seu vapor em equilíbrio numa pressão de 502,06 kPa. Calcule:

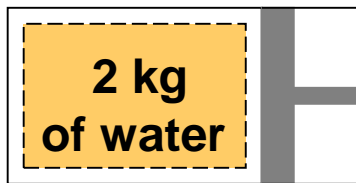
a) O volume e a massa de líquido;

b) O volume e a massa de vapor;

c) Qual é a energia interna da mistura?

d) Qual é a entalpia da mistura?

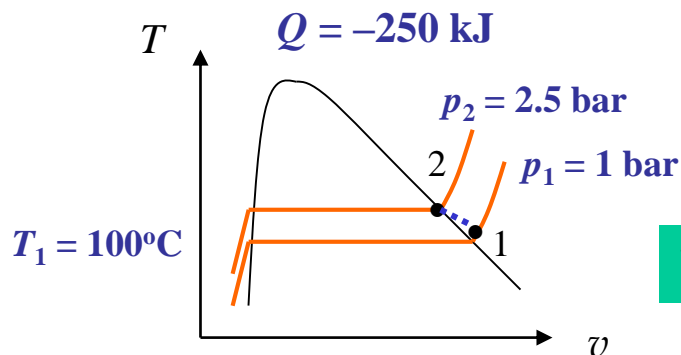
| | | | VOLUME ESPECÍFICO cm³/g | | | ENERGIA INTERNA kJ/kg | | | ENTALPIA kJ/kg | | | ENTROPIA kJ/kg.K | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t °C | T K | P kPa | líq. sat. | evap. | vap. sat. | líq. sat. | evap. | vap. sat. | líq. sat. | evap. | vap. sat. | líq. sat. | evap. | vap. sat. |
| 150 | 423.15 | 476.00 | 1.091 | 391.4 | 392.4 | 631.6 | 1926.9 | 2558.8 | 632.1 | 2113.2 | 2745.4 | 1.8416 | 4.9941 | 8.8358 |
| 152 | 425.15 | 502.06 | 1.093 | 372.1 | 373.2 | 640.2 | 1920.1 | 2560.3 | 640.8 | 2106.9 | 2747.7 | 1.8619 | 4.9558 | 6.6178 |
| 154 | 427.15 | 529.29 | 1.095 | 364.0 | 355.1 | 648.9 | 1913.2 | 2662.1 | 649.4 | 2100.6 | 2750.0 | 1.8822 | 4.9178 | 6.8000 |
| 156 | 429.15 | 557.67 | 1.098 | 336.9 | 338.0 | 657.5 | 1906.3 | 2563.6 | 658.1 | 2094.2 | 2752.3 | 1.9023 | 4.8800 | 6.7623 |
| 158 | 431.15 | 587.25 | 1.100 | 320.8 | 321.9 | 666.1 | 1899.3 | 2565.5 | 666.8 | 2087.7 | 2754.5 | 1.9224 | 4.8424 | 6.7646 |

**Exemplo**: Um conjunto pistão-cilindro contem 2 kg de água a 100ºC e 1 bar. A água é comprimida a vapor saturado a pressão de 2.5 bar. Durante a compressão, 250 kJ de calor são transmitidos da água para as vizinhanças. Desprezando as alterações de energia cinética e potencial, determine o trabalho realizado sobre a água.

**State 2**

Saturated vapor
$p_2$ = 2.5 bar

$$W = Q - m(u_2 - u_1)$$

Estado 1 é vapor super aquecido, $u_1$ = 2506.7 kJ/kg.

Estado 2 é vapor saturado, $u_2 = u_g$ = 2537.2 kJ/kg.

$$W = -250 \text{ kJ} - (2 \text{ kg})(2537.2 - 2506.7) \text{ kJ/kg} = -311 \text{ kJ}$$

Para regiões monofásicas no diagrama PV existe uma relação envolvendo P, V e T que pode ser representada por:

$$f\left(P,T,V\right)=0$$

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

As derivadas parciais são grandezas mensuráveis, sendo definidas por:

- Expansividade Volumétrica

$$\beta=\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\frac{dV}{V}=\beta dT-kdP$$

- Compressibilidade Isotérmica

$$k=-\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)=\beta\left(T_2-T_1\right)-k\left(P_2-P_1\right)$$

**Gás ideal:** EDE mais simples primeira equação a descrever a relação entre pressão, volume e temperatura de substâncias puras.

$$P.V = R.T$$

- As moléculas não possuem dimensões, ou seja, os volumes moleculares são desprezíveis;
- Não existem forças intermoleculares (atrativas e repulsivas) entre as moléculas, ou seja, as moléculas individuais estão separadas por distâncias que tendem ao infinito, não ocorrendo interações entre as mesmas.
- U =f(T). Independe de P e v (não existe força intermolecular, não precisa de energia para variar P e v a T = cte)

Em processos industriais, os gases reais submetidos à baixas pressões são considerados como ideais devido à facilidade da modelagem matemática.
A equação de estado para os gases ideais pode ser representada em uma forma geral por:

$$PV^{\Omega} = cte$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Processo Isobárico:**

$$P_1 V_1^{\Omega} = P_2 V_2^{\Omega}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2^{\Omega}}{V_1^{\Omega}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\Omega}$$

o processo é isobárico se, e somente se, Ω = 0.

$$P_1 = P_2 = \cdots = cte$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -P\left(V_2 - V_1\right)$$

$$\Delta U + \cancelto{=0}{\Delta E_k} + \cancelto{=0}{\Delta E_P} = Q + W_{rev}$$

$$\Delta U = Q + \left(-P\Delta V\right)$$

$$Q = \Delta H = \int C_P dT$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Processo Isotérmico:**

$$P_1V_1^{\Omega} = P_2V_2^{\Omega}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2^{\Omega}}{V_1^{\Omega}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\Omega}$$

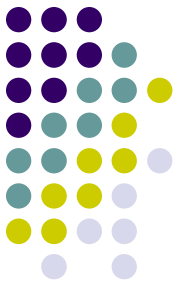
$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\Omega}$$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\Omega-1}$$

o processo é isotérmico se, e somente se, Ω = 1.

$$T_1 = T_2$$

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \cdots = PV = C$$

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -C\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{rev} = -RT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\cancel{\Delta U}^{=0} + \cancel{\Delta E_k}^{=0} + \cancel{\Delta E_P}^{=0} = Q + W_{rev}$$

$$Q = -W_{rev} = RT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Processo Isocórico:**

$$P_1V_1^{\Omega} = P_2V_2^{\Omega}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2^{\Omega}}{V_1^{\Omega}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\Omega}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\Omega}}$$

o processo é isocórico se, e somente se, Ω = ∞.

$$V_2 = V_1 = \cdots = V$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \cdots \frac{P}{T}$$

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = 0$$

$$\Delta U + \cancel{\Delta E_k}^{=0} + \cancel{\Delta E_P}^{=0} = Q + \cancel{W_{rev}}^{=0}$$

$$Q = \Delta U = \int C_V dT$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Processo Adiabático:**

$$P_1V_1^{\Omega} = P_2V_2^{\Omega}$$

$$\Delta U + \cancel{\Delta E_k}^{=0} + \cancel{\Delta E_P}^{=0} = \cancel{Q}^{=0} + W_{rev}$$

$$\Delta U = -PdV$$

$$\Delta U = C_V dT$$

$$P = \frac{RT}{V}$$

$$C_V dT = -RT\frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{R}{C_V}\right)\frac{dV}{V}$$

$$dH = dU + d\left(PV\right)$$

$$C_P dT = C_V dT + RdT$$

$$C_P = C_V + R$$

$$k = \frac{C_P}{C_V}$$

$$k = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

$$\frac{dT}{T} = \left(1-k\right)\frac{dV}{V}$$

## Equações de estado

**Processo Adiabático:**

$$\frac{dT}{T} = (1-k)\frac{dV}{V}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(1-k)}$$

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (1-k)\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$= \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(1-k)}$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(1-k)}$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(1-k)}}{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-k}$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{V_1^k}{V_2^k}$$

**Processo Adiabático:**

o processo é adiabático se, e somente se, Ω = k.

$$P_2V_2^k = P_1V_1^k = \cdots = PV^k$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{V_1^k}{V_2^k}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_2}\right)\right]^k$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-k} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^k$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-k}{k}}$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^k = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

$$\Delta U + \cancel{\Delta E_k}^{=0} + \cancel{\Delta E_P}^{=0} = \cancel{Q}^{=0} + W_{rev}$$

$$\Delta U = W_{rev}$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Processo Adiabático:**

$$dU = -dW = C_V \, dT$$

$$W = -\Delta U = -C_V \Delta T$$

$$W = -C_V \Delta T = -\frac{R\Delta T}{\gamma - 1} = \frac{RT_1 - RT_2}{\gamma - 1}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \Rightarrow \frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$W = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right]$$

# Equações de estado

**Processo Politrópico:** Os valores de *Q* não podem ser determinados diretamente, mas são obtidos através da primeira lei com o trabalho calculado pela integral ∫*P.dV*. Entretanto, a avaliação desta integral requer a especificação de uma relação *P versus V*.

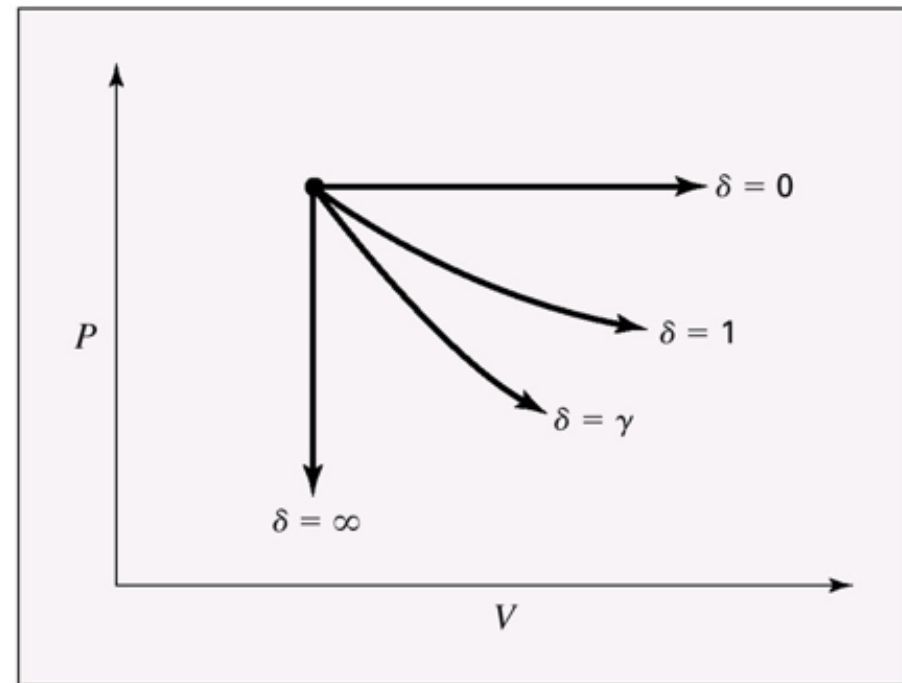
$$PV^{\delta} = K$$

$$Q = \frac{(\delta - \gamma)RT_1}{(\delta - 1)(\gamma - 1)}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\delta-1)/\delta} - 1\right]$$

$$W = \frac{RT_1}{\delta - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\delta-1)/\delta} - 1\right]$$

$\delta = 0$ Isobárico

$\delta = 1$ Isotérmico

$\delta = \gamma$ Adiabático

$\delta = \infty$ Isocórico

**Valores da Constante *R* do Gás para Elementos e Compostos Selecionados**

| Substância | Fórmula Química | *R* (kJ/kg · K) | *R* (Btu/lb · °R) |
|---|---|---|---|
| Ar | – | 0,2870 | 0,06855 |
| Amônia | $NH_3$ | 0,4882 | 0,11662 |
| Argônio | Ar | 0,2082 | 0,04972 |
| Dióxido de carbono | $CO_2$ | 0,1889 | 0,04513 |
| Monóxido de carbono | CO | 0,2968 | 0,07090 |
| Hélio | He | 2,0769 | 0,49613 |
| Hidrogênio | $H_2$ | 4,1240 | 0,98512 |
| Metano | $CH_4$ | 0,5183 | 0,12382 |
| Nitrogênio | $N_2$ | 0,2968 | 0,07090 |
| Oxigênio | $O_2$ | 0,2598 | 0,06206 |
| Água | $H_2O$ | 0,4614 | 0,11021 |

*Fonte:* Os valores de $R$ são calculados em termos da constante universal dos gases $\overline{R}$ = 8,314 kJ/kmol · K = 1,986 Btu/lbmol · °R e do peso molecular $M$ obtido da Tabela A-1 utilizando $R = \overline{R}/M$ (Eq. 3.25).

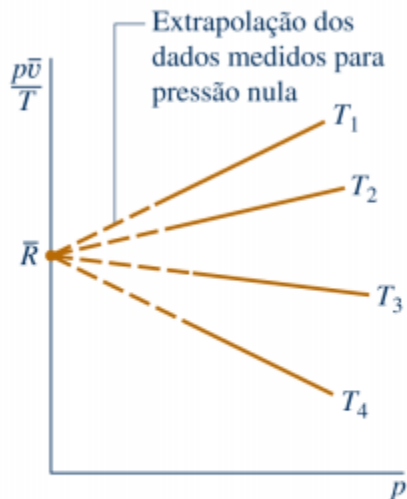



**Fig. 3.10** Esboço de $p\bar{v}/T$ em função da pressão para um gás considerando diferentes valores de temperatura.

$$\overline{R} = \begin{cases} 8.314 \text{ kJ/kmol·K} \\ 1.986 \text{ Btu/lbmol·°R} \\ 1545 \text{ ft·lbf/lbmol·°R} \end{cases}$$

# Transferência de Massa

## O potencial de Lennard-Jones

Devemos lembrar de que moléculas detêm cargas elétricas, que acarretam forças atrativa e repulsiva entre o par soluto/solvente, governando, sob esse enfoque, o Fenômeno de Colisões Moleculares.

**$\sigma_{AB}$ :** é a distância limite de colisão entre as moléculas A e B.

Original path of molecule A

Molecule A

Stationary molecule B

Drawn in, then repelled

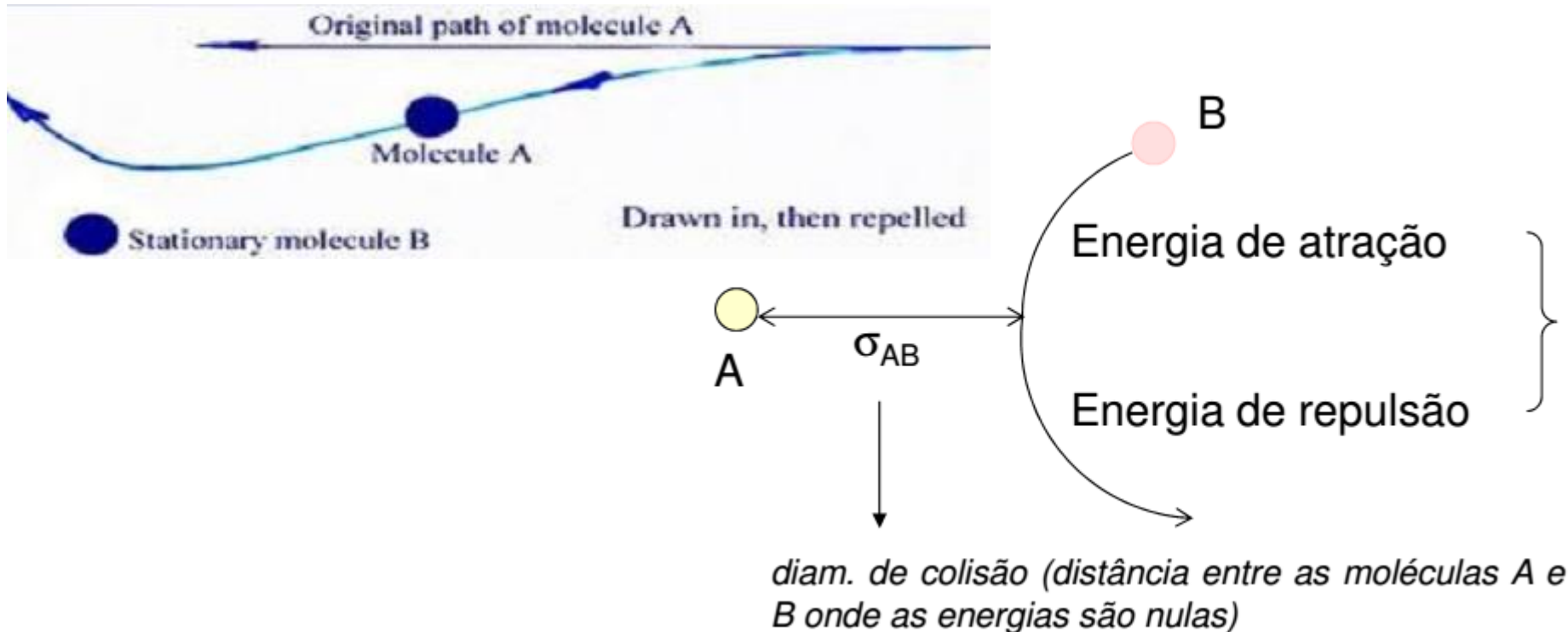
B

Energia de atração

A

$\sigma_{AB}$

Energia de repulsão

*diam. de colisão (distância entre as moléculas A e B onde as energias são nulas)*

# Transferência de Massa

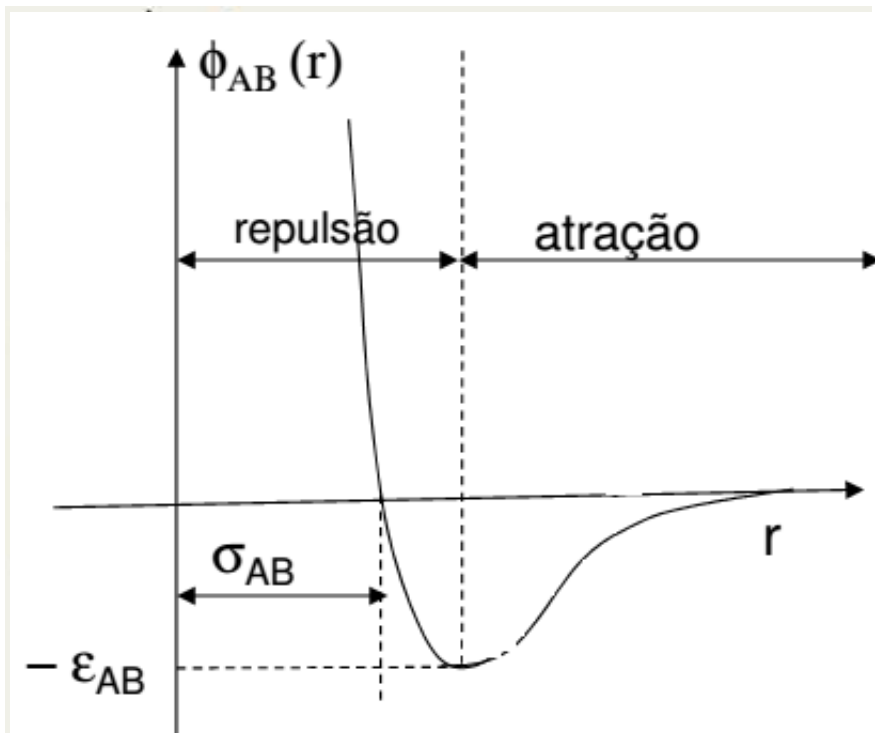
## O potencial de Lennard-Jones

Para misturas binárias formadas por pares moleculares não polares e não reativos, os parâmetros de Lennard-Jones de componentes puros podem ser combinados pelas seguintes relações :

$$\phi_{AB}(r) = 4\varepsilon_{AB}\left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r}\right)^{6}\right]$$

$\varepsilon_{AB}$ = energia máxima de atração entre as duas moléculas

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Fator de compressibilidade:** Uma forma conveniente para quantificar os desvios de um gás real em relação ao comportamento ideal é introduzir uma nova variável termodinâmica, denominada de fator de compressibilidade, definida como sendo a razão entre os volumes molares nos estados real e ideal. Assim:

$$Z = \frac{V}{V^{Ideal}} \qquad PV = ZRT \qquad Z = 1 \qquad V = V^{Ideal}$$

Em pressões muito baixas, as moléculas individuais estão separadas por distâncias que tendem ao infinito, não existindo forças intermoleculares;

$$V < V^{Ideal} \Rightarrow Z < 1$$

As forças atrativas predominam sobre as forças repulsivas, contribuindo para a diminuição do volume molar real, pois são forças de compressão;

$$V > V^{Ideal} \Rightarrow Z > 1$$

As forças repulsivas predominam sobre as forças atrativas, contribuindo para o aumento do volume molar real, pois são forças de expansão.

# Termodinâmica

## Equações de estado

O desvio da idealidade é medido pelo grau de afastamento do fator de compressibilidade da unidade. Portanto, o fator de compressibilidade é uma medida da natureza e da intensidade das forças intermoleculares.

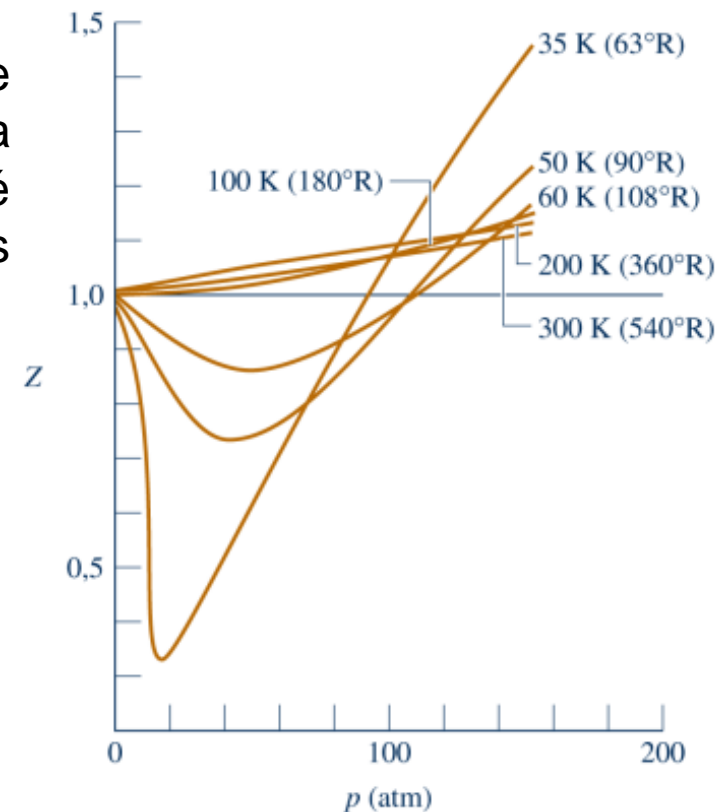
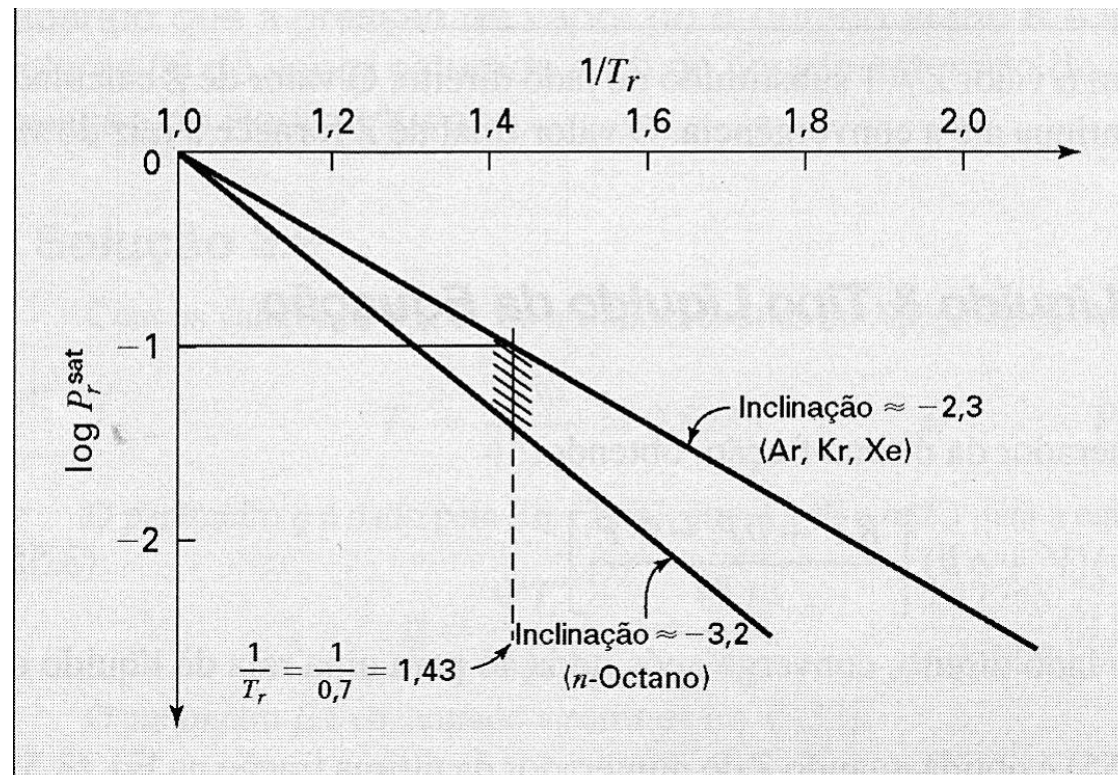



**Fig. 3.11** Variação do fator de compressibilidade com a pressão a temperatura constante para o hidrogênio.

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Metodologia de Pitzer:** Pitzer (1955) observou que todos os dados de pressão de vapor dos fluidos simples (Ar, Kr, Xe) se encontram sobre uma mesma linha quando representados na forma log $P_r^{sat}$ versus $1/T_r$ e que a linha passa por log $P_r^{sat}$ = - 1 para $T_r$ = 0,7. Para os outros fluidos, as localizações das linhas são dadas em relação a linha do fluido simples pela diferença:

$$w = -\log\left(P_r^{sat}\right)_{T_r=0.7} - 1$$

# Equações de estado

**Teorema dos Estados Correspondentes:** Afirma que todos os gases, quando comparados nas mesmas temperaturas e pressões reduzidas têm o mesmo fator de compressibilidade e afastam-se em relação ao comportamento ideal da mesma forma.

**DOIS PARÂMETROS**

$$Z = f(P_r,\ T_r)$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

$$P_R = P/P_c$$

$$V_R = V/V_c$$

$$T_R = T/T_c$$

$$Z = Z_c \frac{P_r V_r}{T_r}$$

**Validade dos estados correspondentes de dois parâmetros:** ⇨ **Todas as substâncias possuem o mesmo $Z_C$.**

Gas Ideal

**TRÊS PARÂMETROS**

**Expansão em série de Taylor**

$$Z(P_r,\ T_r,\ \alpha)$$

$$Z(T_r, P_r, \alpha) = Z^{(R)}\left(T_r, P_r, \alpha^{(R)}\right) + \left(\frac{\partial Z}{\partial \alpha}\right)_{T_r, P_r}\left(\alpha - \alpha^{(R)}\right)$$

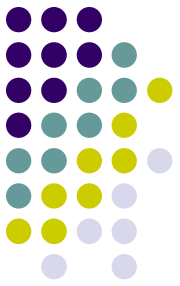
Estes parâmetros levam em conta a contribuição devido à forma geométrica da molécula

**Fator Acêntrico:** É uma medida dos desvios da esfericidade do campo de força molecular.

$$w = -\log\left(P_r^{sat}\right)_{T_r=0.7} - 1$$

**Moléculas esféricas**

$$w \approx 0$$

$$\alpha = w$$

$$\alpha^{(R)} = w \approx 0$$

$$Z\left(T_r, P_r, \alpha\right) = Z^{(R)}\left(T_r, P_r, \alpha^{(R)}\right) + \left(\frac{\partial Z}{\partial \alpha}\right)_{T_r, P_r}\left(\alpha - \alpha^{(R)}\right)$$

$$Z\left(T_r, P_r, w\right) = Z^{(0)} + Z^{(1)} w$$

$$Z^{(R)} = Z^{(0)}$$

$$Z^{(1)} = \left(\frac{\partial Z}{\partial w}\right)_{T_r, P_r}$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Metodologia Lee-Kesle:** Das correlações tipo Pitzer disponíveis, a desenvolvida por Lee e Kesle (1975) tem maior aceitação. Fornecendo resultados confiáveis para gases apolares ou fracamente polares.

É apresentada em forma de tabelas que fornecem valores de $Z_0$ e $Z_1$ como funções de $T_r$ e $P_r$

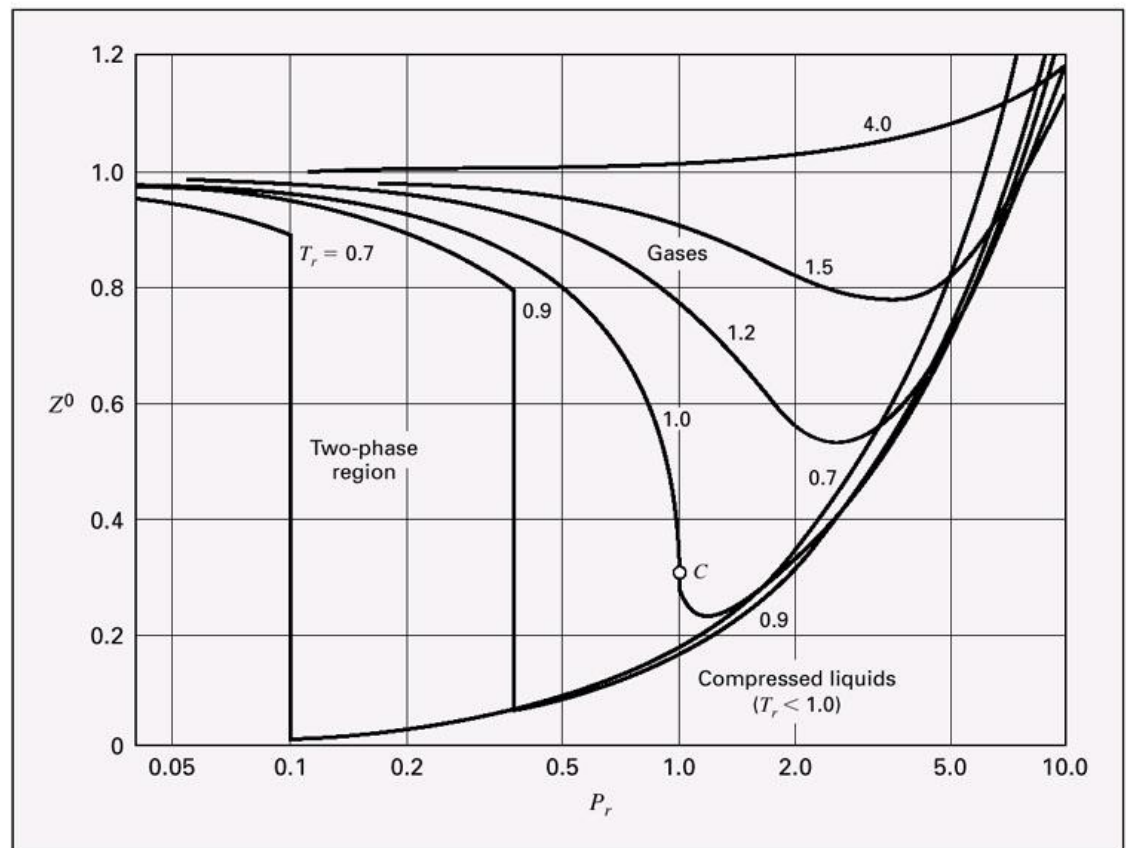



**Figure 3.13**: The Lee/Kesler correlation for $Z^0 = F^0(T_r, P_r)$.

**Figure 3.15**: Region where $Z^0$ lies between 0.98 and 1.02, and the ideal-gas equation is a reasonable approximation.

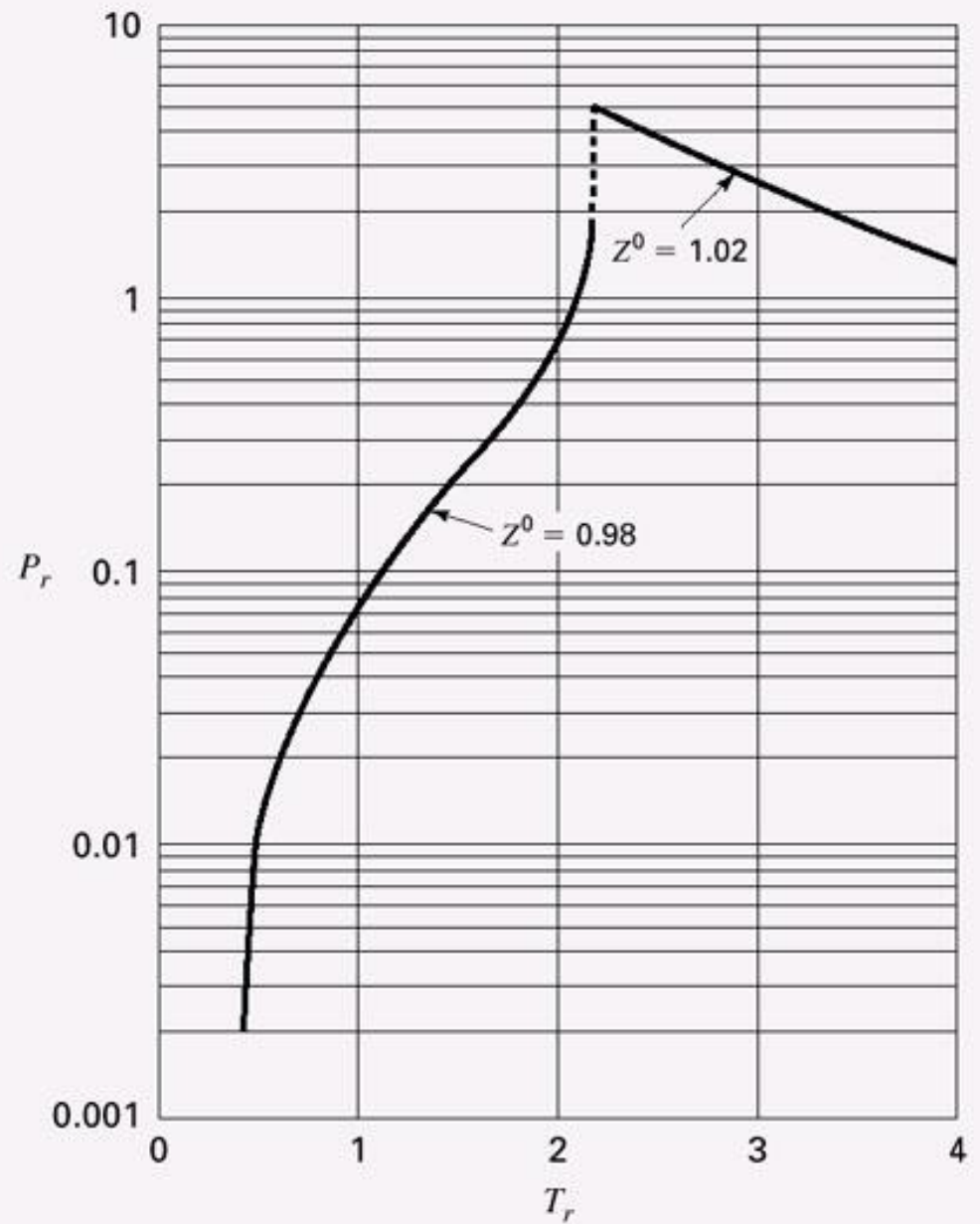
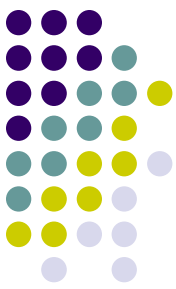



Tabla E. 1: Valores de $Z^0$

| $P_r$ = | 0.0100 | 0.0500 | 0.1000 | 0.2000 | 0.4000 | 0.6000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_r$ | | | | | | |
| 0.30 | 0.0029 | *0.0145* | *0.0290* | 0.0579 | *0.1158* | *0.1737* |
| 0.35 | 0.0026 | *0.0130* | *0.0261* | 0.0522 | *0.1043* | *0.1564* |
| 0.40 | **0.0024** | *0.0119* | *0.0239* | 0.0477 | *0.0953* | *0.1429* |
| 0.45 | 0.0022 | *0.0110* | *0.0221* | 0.0442 | 0.0882 | *0.1322* |
| 0.50 | 0.0021 | *0.0103* | 0.0207 | *0.0413* | 0.0825 | *0.1236* |
| 0.55 | 0.9804 | *0.0098* | *0.0195* | *0.0390* | 0.0778 | *0.1166* |
| 0.60 | 0.9849 | *0.0093* | *0.0186* | *0.0371* | *0.0741* | *0.1109* |
| 0.65 | 0.9881 | *0.9377* | *0.0178* | 0.0356 | *0.0710* | *0.1063* |
| 0.70 | 0.9904 | *0.9504* | *0.8958* | 0.0344 | 0.0687 | *0.1027* |
| 0.75 | 0.9922 | *0.9598* | 0.9165 | 0.0336 | 0.0670 | *0.1001* |

Tabla E. 4: Valores de $Z^1$

| $P_r$ = | 1.0000 | 1.2000 | 1.5000 | 2.0000 | 3.0000 | 5.0000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_r$ | | | | | | |
| 0.30 | -0.0806 | -0.0966 | -0.1207 | -0.1608 | -0.2407 | -0.3996 |
| 0.35 | -0.0921 | -0.1105 | -0.1379 | -0.1834 | -0.2738 | -0.4523 |
| 0.40 | -0.0946 | -0.1134 | -0.1414 | -0.1879 | -0.2799 | -0.4603 |
| 0.45 | -0.0929 | -0.1113 | -0.1387 | -0.1840 | -0.2734 | -0.4475 |
| 0.50 | -0.0893 | -0.1069 | -0.1330 | -0.1762 | -0.2611 | -0.4253 |
| 0.55 | -0.0849 | -0.1015 | -0.1263 | -0.1669 | -0.2465 | -0.3991 |
| 0.60 | -0.0803 | -0.0960 | -0.1192 | -0.1572 | -0.2312 | -0.3718 |
| 0.65 | -0.0759 | -0.0906 | -0.1122 | -0.1476 | -0.2160 | -0.3447 |
| 0.70 | -0.0718 | -0.0855 | -0.1057 | -0.1385 | -0.2013 | -0.3184 |
| 0.75 | -0.0681 | -0.0808 | -0.0996 | -0.1298 | -0.1872 | -0.2929 |

A forma de tabela das correlações generalizadas para o fator de compressibilidade representa uma desvantagem;

expressões analíticas aproximadas são obtidas para estas funções em um intervalo limitado de pressões.

# Equações de estado

**Equação do Virial:** Do latim *vis* (força, vigor) leva em consideração as interações moleculares através de seus coeficientes. A equação de estado do virial explícita na pressão é uma série polinomial da densidade molar ou do inverso do volume molar. Assim:

$$P = RT\rho + RTB\rho^2 + RTC\rho^3 + RTD\rho^4 + \cdots$$
$$= \frac{RT}{V} + \frac{RTB}{V^2} + \frac{RTC}{V^3} + \frac{RTD}{V^4} + \cdots$$

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \cdots$$

onde os coeficientes do virial B, C e D são funções da temperatura e representam os efeitos das interações intermoleculares, respectivamente, entre pares de moléculas, grupos de três moléculas e grupos de quatro moléculas.

A Equação acima é a única com uma base teórica firme Baseada na mecânica estatística.

# Termodinâmica

## Equações de estado

Os coeficientes do virial são definidos, respectivamente, através das seguintes relações:

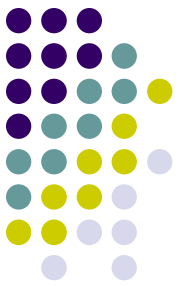
$$B = \lim_{\rho \to 0}\left[\left(\frac{Z-1}{\rho}\right)\right] = \lim_{\frac{1}{V}\to 0}\left[(Z-1)V\right]$$

$$C = \lim_{\rho \to 0}\left\{\left[\left(\frac{Z-1}{\rho}\right) - B\right]\left(\frac{1}{\rho}\right)\right\} = \lim_{\frac{1}{V}\to 0}\left\{\left[(Z-1)V - B\right]V\right\}$$

$$D = \lim_{\rho \to 0}\left\{\left[\left(\frac{Z-1}{\rho^2}\right) - \frac{B}{\rho} - C\right]\left(\frac{1}{\rho}\right)\right\} = \lim_{\frac{1}{V}\to 0}\left\{\left[(Z-1)V^2 - BV - C\right]V\right\}$$

Em termos da expansão em série de potencia na pressão, a equação do virial é escrita como:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots$$

$$B' = \frac{B}{RT} \qquad C' = \frac{C - B^2}{R^2T^2} \qquad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{R^3T^3}$$

# Termodinâmica

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = B' + 2C'P + 3D'P^2 + \cdots$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T;P=0} = B'$$

$$\boxed{Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V}$$

$$Z = \frac{P.V}{R.T} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

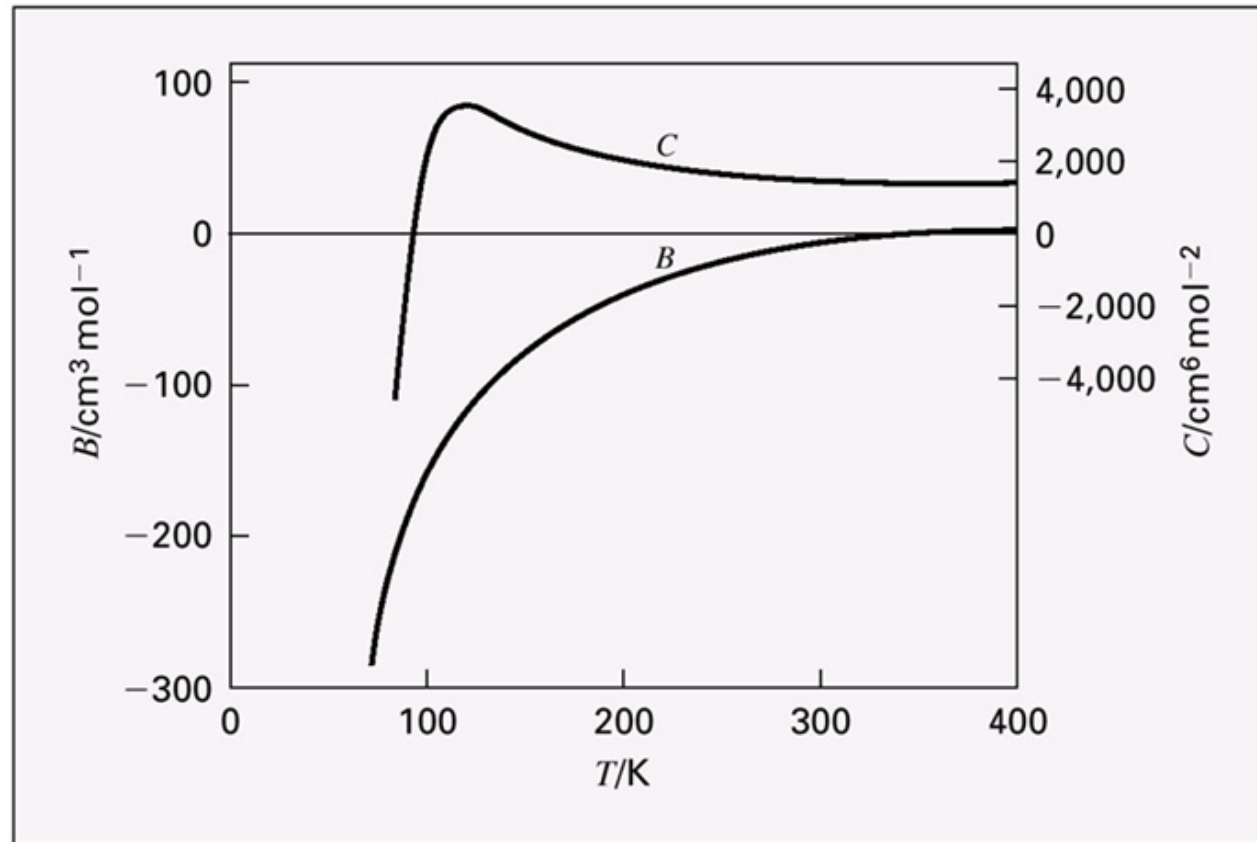



**Figure 3.14**: Comparison of correlations for $Z^0$. The virial-coefficient correlation is represented by the straight lines; the Lee/Kesler correlation, by the points. In the region above the dashed line the two correlations differ by less than 2%.

**Exemplo 3.8:** Valores divulgados para os coeficientes do virial do vapor de isopropanol a 200°C são: $B$ = -388 $cm^3/mol$ e $C$ = -26000 $cm^6/mol^2$. Calcule $V$ e $Z$ para o vapor de isopropanol, a 200°C e 10 bar, através:

a)Da equação do gás ideal;

b)Da equação do virial truncada no terceiro termo.

# Termodinâmica

## Equações de estado

Assim, Pitzer e colaboradores propuseram uma segunda correlação:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_C}{RT_C}\right)\frac{P_r}{T_r} \qquad \frac{BP_C}{RT_C} = B^0 + \omega B^1 \qquad Z = 1 + B^0\frac{P_r}{T_r} + \omega B^1\frac{P_r}{T_r}$$

$$Z^0 = 1 + B^0\frac{P_r}{T_r} \qquad Z^1 = B^1\frac{P_r}{T_r}$$

Os segundos coeficientes do virial são somente funções da temperatura e, analogamente, B0 e B1 são funções somente da temperatura reduzida.

$$B^0 = 0{,}083 - \frac{0{,}422}{T_r^{1,6}} \qquad B^1 = 0{,}139 - \frac{0{,}172}{T_r^{4,2}}$$

$$Z = 1 + B^0\frac{P_r}{T_r} + \omega B^1\frac{P_r}{T_r}$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Terceiro coeficiente do virial a partir dos estados correspondentes:** Correlação tipo Pitzer.

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 \quad Z = 1 + \hat{B}\frac{P_r}{T_r Z} + \hat{C}\left(\frac{P_r}{T_r Z}\right)^2 \quad \hat{B} = B^0 + \omega B^1 \quad \hat{C} = C^0 + \omega C^1$$

Assim, Orbey e Vera propuseram :

$$C^0 = 0{,}01407 + \frac{0{,}02432}{T_r} - \frac{0{,}00313}{T_r^{10,5}} \qquad C^1 = -0{,}02676 + \frac{0{,}05539}{T_r^{2,7}} - \frac{0{,}00242}{T_r^{10,5}}$$

**Exemplo 3.10:** Determine o volume molar do n-butano a 510 K e 25 bar através da:

a) Equação do gás ideal.
b) Correlação de Pitzer para fator de compressibilidade.
c) Correlações de Pitzer para B e C.

$C$

$P$

$P^{sat}$

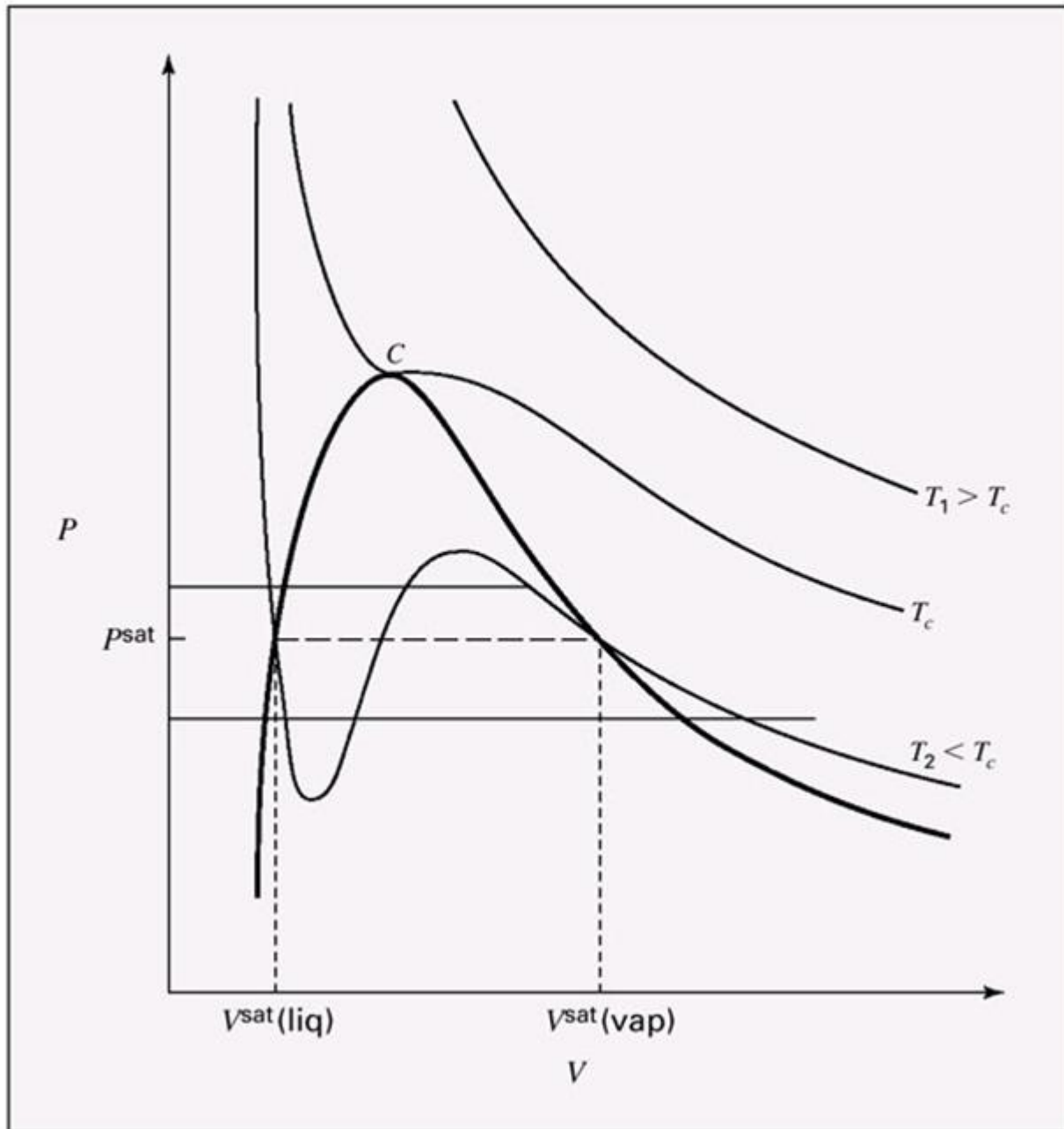
$T_1 > T_c$

$T_c$

$T_2 < T_c$

$V^{sat}$(liq)

$V^{sat}$(vap)

$V$

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Equações Cúbicas:** Se uma equação de estado necessitar apresentar o comportamento PVT de **líquidos e vapores**, ela terá que atender alguns critérios:

- Abranger uma grande faixa de temperatura e pressão.
- Ser mais abrangente do que a equação do Virial.
- Deve ser suficientemente geral para ser usada para líquidos, bem como para gases e vapores.

**Equação de Van der Waals:** A primeira correlação utilizada para aperfeiçoar a equação dos gases ideais foi proposta por van der Waals. Este aperfeiçoamento foi obtido através da representação da pressão por meio da soma das contribuições devido às forças atrativas e repulsivas. Matematicamente:

$$\boxed{P = P_R + P_A}$$

onde PR e PA são, respectivamente, as pressões devido às contribuições das forças repulsivas e atrativas entre as moléculas.

# Termodinâmica

## Equações de estado

A contribuição devido às forças repulsivas foi definida por van der Waals através da expressão:

$$Z = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

$$V = \frac{RT}{P} + B$$

$$P = \frac{RT}{V - B}$$

$$P_R = \frac{nRT}{V_t - nb} = \frac{RT}{V - b}$$

onde b é o covolume de van der Waals (característica de cada substância), sendo determinada a partir das condições de estabilidade do ponto crítico.

A Equação afirma que as moléculas (consideradas como esferas rígidas) de um gás real se movimentam em um volume (Vt – nb) menor do que o volume total Vt ocupado pelo gás.

# Equações de estado

A contribuição atrativa é obtida através da seguinte expressão:

$$P_A = -\frac{n^2 a}{V_t^2} = \frac{a}{V^2}$$

onde a é o parâmetro atrativo, sendo determinado através das condições de estabilidade do ponto crítico. Vt e n são, respectivamente, o volume total e o número de moles.

A Equação afirma que o termo representativo do efeito das forças atrativas entre moléculas faz com que a relação entre as pressões de um gás nos estados real e ideal seja a seguinte:

$$P_{id} = P + \frac{a}{V^2}$$

$$P = P_R + P_A$$

$$P_R = \frac{nRT}{V_t - nb} = \frac{RT}{V - b}$$

$$P_A = -\frac{n^2 a}{V_t^2} = \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{nRT}{V_t - nb} - \frac{n^2 a}{V_t^2}$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$P\left(V^3 - bV^2\right) = \frac{RT}{V-b}(V-b)V^2 - \frac{a}{V^2}(V-b)V^2 = RTV^2 - a(V-b)$$

$$\left(V^3 - bV^2\right) = \frac{RT}{P}V^2 - \frac{a}{P}(V-b)$$

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

$$\left(\frac{ZRT}{P}\right)^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\left(\frac{ZRT}{P}\right)^2 + \frac{a}{P}\left(\frac{ZRT}{P}\right) - \frac{ab}{P} = 0$$

$$Z^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)Z^2\left(\frac{P}{RT}\right) + \frac{a}{P}Z\left(\frac{P}{RT}\right)^2 - \frac{ab}{P}\left(\frac{P}{RT}\right)^3 = 0$$

$$Z^3 - \left(\frac{bP}{RT} + 1\right)Z^2 + \left(\frac{aP}{R^2T^2}\right)Z - \left(\frac{aP}{R^2T^2}\right)\left(\frac{bP}{RT}\right) = 0$$

$$Z^3 - \left(B^* + 1\right)Z^2 + A^*Z - A^*B^* = 0$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \qquad B^* = \frac{bP}{RT}$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

Os parâmetros característicos a e b da equação de estado generalizada são determinados a partir do ajuste de dados experimentais da fase gasosa ou através das condições de estabilidade do ponto crítico. Para o último caso, dois métodos podem ser aplicados:

A condição de estabilidade do ponto crítico fornece duas equações de restrição.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

No ponto crítico, a equação cúbica possui três raízes reais e iguais.

$$\left(V - V_c\right)^3 = 0$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \qquad \Omega_a = 27/64$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \qquad \Omega_b = 1/8$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = \frac{\Omega_a R^2T_c^2}{P_c} \qquad \Omega_a = 27/64 \qquad b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \qquad \Omega_b = 1/8$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \qquad A^* = \frac{P}{R^2T^2}\left(\frac{\Omega_a R^2T_c^2}{P_c}\right) = \frac{\Omega_a P_r}{T_r^2} \qquad B^* = \frac{bP}{RT} \qquad B^* = \frac{P}{RT}\left(\frac{\Omega_b RT_c}{P_c}\right) = \frac{\Omega_b P_r}{T_r}$$

As expressões dos coeficientes A* e B* mostram que os fluidos de van der Waals obedecem ao princípio dos estados correspondentes de dois parâmetros, pois: A* = f(Tr, Pr) e B* = f(Tr, Pr). Portanto, a dependência funcional do fator de compressibilidade é a temperatura reduzida e a pressão reduzida, Z = f(Pr, Tr).

$$V_c = \frac{3}{8}\frac{RT_c}{P_c} \qquad Z_c \equiv \frac{P_cV_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

- Problema de iteração
  - Estime o volume de 1 mol de um dado gás nas condições abaixo, admitindo que a pressão seja de 20 atm:
    - Na temperatura crítica, $T_c$ = 31ºC
    - $P_c$=74 atm
    - $a=27(RT_c)^2/64p_c \quad b=RT_c/8p_c$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$V = \frac{RT}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)} + b$$

## Comportamento volumétrico do $CO_2$ para a isoterma de 290 K

$CO_2$

T = 290 K

[FEDF] = [DCBD]

G

C

D

B

F

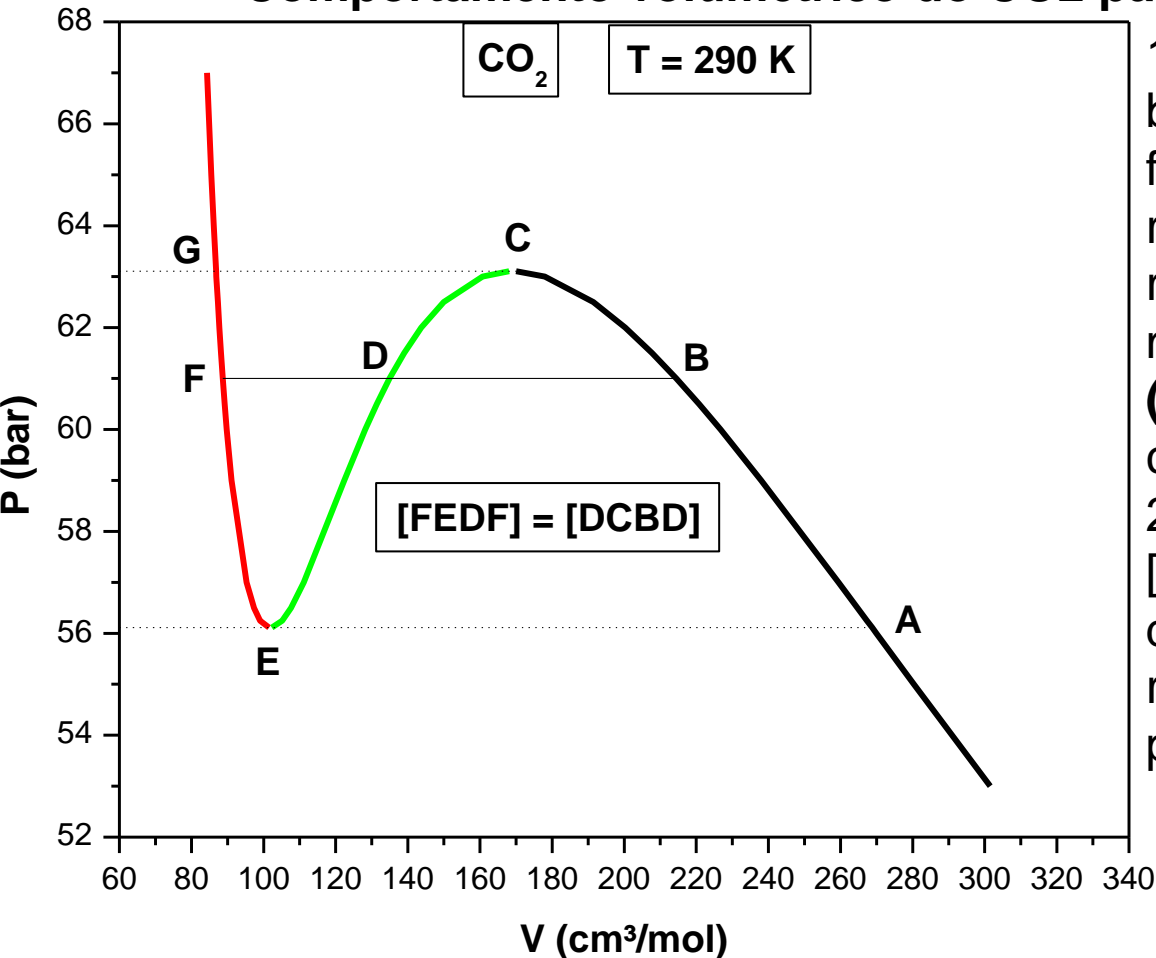
A

E

P (bar)

68
66
64
62
60
58
56
54
52

60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340

V (cm³/mol)

1.Para pressões inferiores a 56,11 bar, a equação de van der Waals fornece uma raiz real e duas raízes complexas conjugadas. A raiz real é considerada o volume molar do vapor. Nestes estados, $\mathbf{(\partial P/\partial V)_T < 0}$, obedecendo ao critério de estabilidade mecânico.

2.Para pressões no intervalo [56,11 bar, 63,105 bar], a equação de van der Waals fornece três raízes reais. Neste caso, o procedimento é o seguinte:

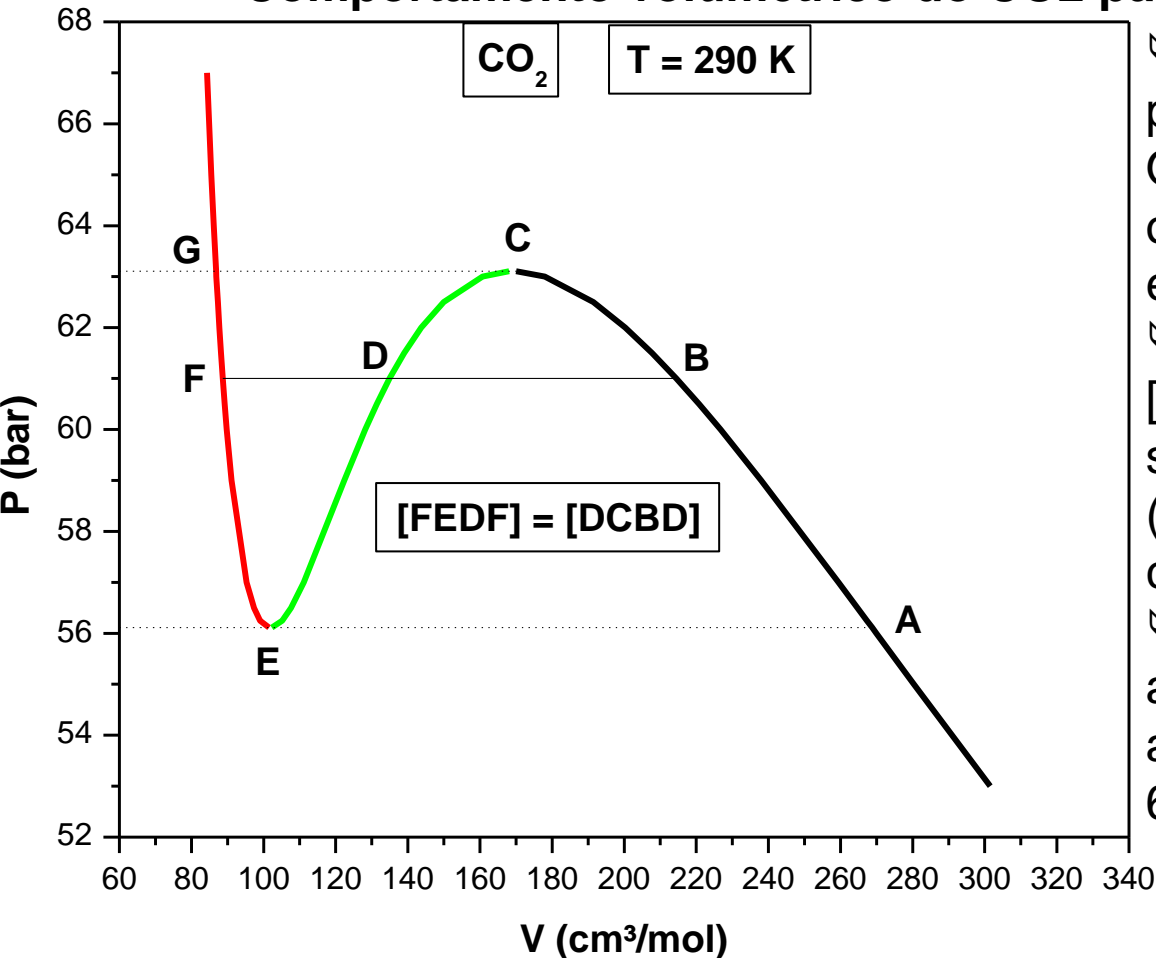
# Comportamento volumétrico do CO2 para a isoterma de 290 K

$CO_2$ T = 290 K

G C D B F E A

[FEDF] = [DCBD]

P (bar)

V (cm³/mol)

- As raízes intermediárias não possuem significado físico. Observe que $(\partial P/\partial V)_T > 0$, não obedecendo ao critério de estabilidade mecânica;
- As raízes extremas no intervalo [56,11 bar, 63,105 bar] possuem significado físico. Observe que $(\partial P/\partial V)_T < 0$, obedecendo ao critério de estabilidade mecânico;
- A pressão de vapor calculada através da regra de Maxwell é, aproximadamente, igual a 60,8095 bar;

## Comportamento volumétrico do CO2 para a isoterma de 290 K

$CO_2$

T = 290 K

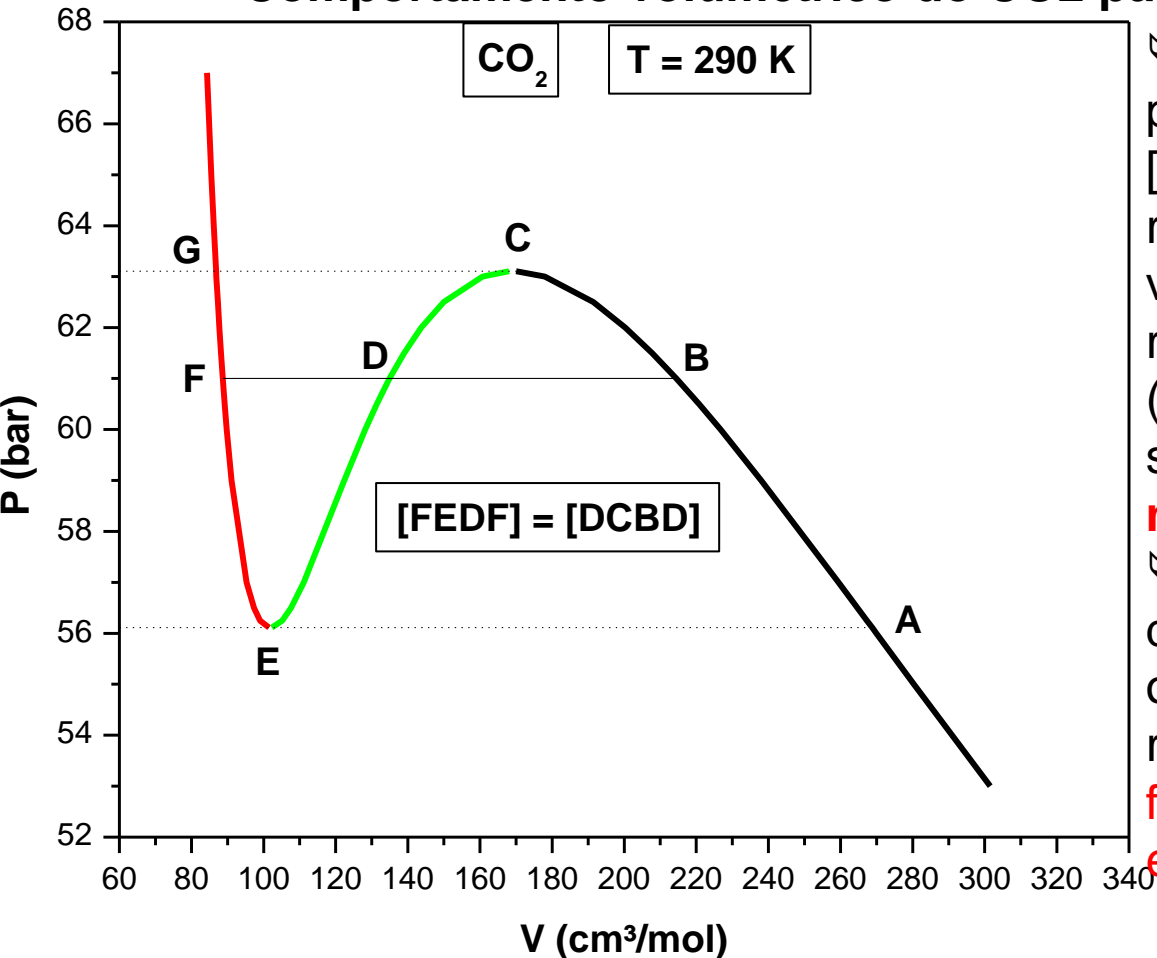
[FEDF] = [DCBD]

G C D B F A E

P (bar)

68 66 64 62 60 58 56 54 52

60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340

V (cm³/mol)

- Para pressões inferiores à pressão de vapor, no intervalo [56,11 bar, 63,105 bar], a maior raiz representa o volume da fase vapor (fase estável) e a menor raiz é o volume molar do líquido (fase metaestável – líquido superaquecido). **são estados de não equilíbrio.**
- Para pressão igual à pressão de vapor, a maior raiz representa o volume da fase vapor e a menor raiz é o volume molar do líquido. fases vapor e líquido em equilíbrio.

## Comportamento volumétrico do CO2 para a isoterma de 290 K

$CO_2$ T = 290 K

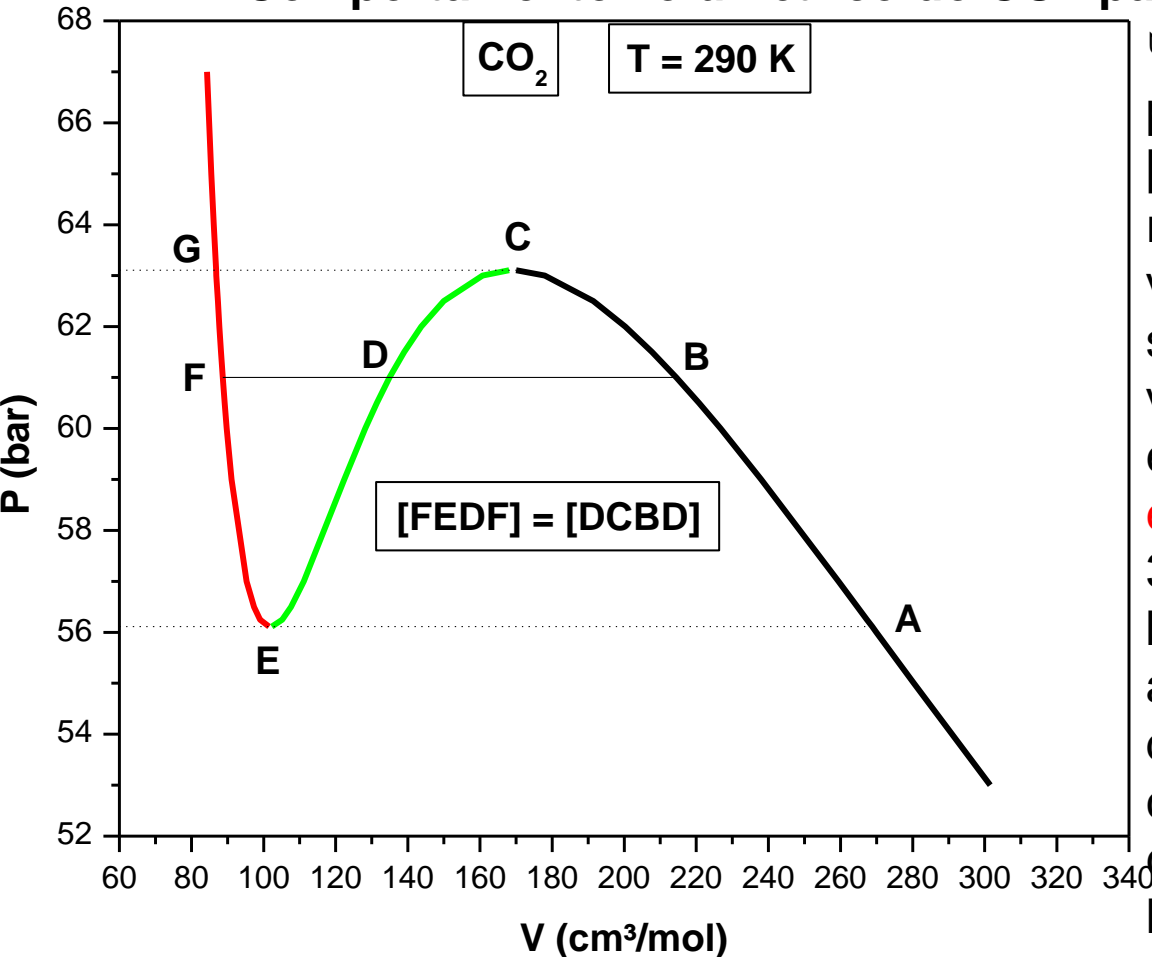
[FEDF] = [DCBD]

G C D B F A E

P (bar)

68 66 64 62 60 58 56 54 52

V (cm³/mol)

60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340

↳Para pressões superiores à pressão de vapor no intervalo [56,11 bar, 63,105 bar], a maior raiz representa o volume da fase vapor (fase metaestável – vapor sub-resfriado) e a menor raiz é o volume molar do líquido (fase estável). são estados de não equilíbrio.

3.Para pressões acima de 63,105 bar até próximo à pressão crítica, a equação fornece uma raiz real e duas raízes complexas conjugadas. A raiz real é considerada o volume molar do líquido. Observe que $(\partial P/\partial V)_T < 0$, obedecendo ao critério de estabilidade mecânica.

# Equações de estado

**Equação de Redlich-Kwong:** Uma simples equação de estado que é consideravelmente mais precisa do que a de Van der Waals é a que foi proposta por Redlich e Kwong em 1949:

$$P = P_R + P_A$$
$$= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}$$
$$= \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha}{V(V+b)}$$

O parâmetro $\alpha$ foi introduzindo com a finalidade da correção da curva de pressão de vapor.

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{T}} \qquad \alpha_c = \frac{1}{\sqrt{T_c}} \qquad \alpha_r = \frac{1}{\sqrt{T_r}}$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

$$V^3 - b^2 V = \left(\frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{RTb}{P} - \frac{a}{P}\right)V + \frac{ab}{P}$$

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{a}{P} - b^2 - \frac{RTb}{P}\right)V - \frac{ab}{P} = 0$$

$$\left(\frac{ZRT}{P}\right)^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\left(\frac{ZRT}{P}\right)^2 + \left(\frac{a}{P} - b^2 - \frac{RTb}{P}\right)\left(\frac{ZRT}{P}\right) - \frac{ab}{P} = 0$$

$$Z^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)\left(\frac{P}{RT}\right)Z^2 + \left(\frac{a}{P} - b^2 - \frac{RTb}{P}\right)\left(\frac{P}{RT}\right)^2 Z - \left(\frac{ab}{P}\right)\left(\frac{P}{RT}\right)^3 = 0$$

$$Z^3 - Z^2 + \left[\frac{aP}{R^2T^2} - \left(\frac{bP}{RT}\right)^2 - \frac{bP}{RT}\right]Z - \left(\frac{aP}{R^2T^2}\right)\left(\frac{bP}{RT}\right) = 0$$

$$Z^3 - Z^2 + \left(A^* - B^{*2} - B^*\right)Z - A^*B^* = 0$$

# Termodinâmica

## Equações de estado

$$a_c = \frac{0,42748023R^2T_c^2}{\alpha_c P_c} = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{\alpha_c P_c}$$

$$b = \frac{0,08664035RT_c}{P_c} = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c}$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} = \frac{a_c \alpha P}{R^2T^2} = \frac{\alpha_r \Omega_a P_r}{T_r^2}$$

$$B^* = \frac{bP}{RT} = \frac{\Omega_b P_r}{T_r}$$

As expressões dos coeficientes A* e B* mostram que os fluidos de Redlich-Kwong obedecem ao princípio dos estados correspondentes de dois parâmetros, pois: $\alpha = f(T_r)$, A* = f(Tr, Pr) e B* = f(Tr, Pr). Portanto, a dependência funcional do fator de compressibilidade é a temperatura reduzida e a pressão reduzida, Z = f(Pr, Tr).

**Equação de Soave-Redlich-Kwong:**

$$\alpha = \left[1 + m\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2$$

$$m = 0,480 + 1,574w - 0,176w^2$$

$$\alpha = \alpha_r$$

$$\alpha_c = 1$$

# Equações de estado

**Equação de Peng-Robinson:** Partindo da equação de Van der Waals, Peng-Robinson apresentaram em 1976 a seguinte equação:

$$P = P_R + P_A$$
$$= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}$$
$$= \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha}{V(V+b)}$$

O parâmetro $\alpha$ foi introduzindo com a finalidade da correção da curva de pressão de vapor.

$$\alpha = \left[1 + m\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2$$

$$m = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2$$

# Equações de estado

$$V^3+\left(b-\frac{RT}{P}\right)V^2+\left(-3b^2-\frac{2bRT}{P}+\frac{a}{P}\right)V+b^2+\frac{b^2RT}{P}-\frac{ab}{P}=0$$

$$Z^3+\left(B^*-1\right)Z^2+\left(A^*-3B^{*2}-2B^*\right)Z-\left(A^*B^*-B^{*3}-B^{*2}\right)=0$$

$$a_c=\frac{0{,}45723553R^2T_c^2}{\alpha_c P_c}=\frac{\Omega_a R^2T_c^2}{\alpha_c P_c}$$

$$b=\frac{0{,}07779607RT_c}{P_c}=\frac{\Omega_b RT_c}{P_c}$$

$$A^*=\frac{aP}{R^2T^2}=\frac{a_c\alpha P}{R^2T^2}=\frac{\Omega_a\alpha_r P_r}{T_r^2}$$

$$B^*=\frac{bP}{RT}=\frac{\Omega_b P_r}{T_r}$$

As expressões dos coeficientes A* e B* mostram que os fluidos de Peng-Robinson obedecem ao princípio dos estados correspondentes de três parâmetros, pois: $\alpha$ = $f(T_r, w)$, $A^*$ = $f(T_r, P_r, w)$ e $B^*$ = $f(T_r, P_r)$. Portanto, a dependência funcional do fator de compressibilidade é a temperatura reduzida e a pressão reduzida, $Z = f(P_r, T_r, w)$.

# Equações de estado

**Equação de Cúbica Generalizada:**

$$P = P_R + P_A$$

$$P_R = \frac{RT}{V-b}$$

$$P_A = -\frac{a}{V^2 + \delta V + \varepsilon} = -\frac{a_c \alpha}{V^2 + \delta V + \varepsilon}$$

$$P = P_R + P_A = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + \delta V + \varepsilon}$$

$$\left[ V^3 + \left( \delta - b - \frac{RT}{P} \right) V^2 + \left( \varepsilon - \delta b - \frac{\delta RT}{P} + \frac{a_c \alpha}{P} \right) V - \left( \varepsilon b + \frac{\varepsilon RT}{P} + \frac{a_c \alpha b}{P} \right) \right] = 0$$

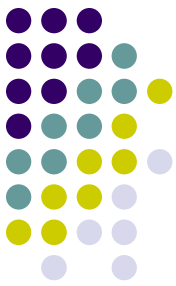
$$\left\{ Z^3 + \left( \frac{\delta P}{RT} - \frac{bP}{RT} - 1 \right) Z^2 + \left[ \varepsilon \left( \frac{P}{RT} \right)^2 - \left( \frac{\delta P}{RT} \right) \left( \frac{bP}{RT} \right) - \left( \frac{\delta P}{RT} \right) + \frac{a_c \alpha P}{R^2 T^2} \right] Z - \left[ \varepsilon b + \frac{\varepsilon RT}{P} + \frac{a_c \alpha b}{P} \right] \left( \frac{P}{RT} \right)^3 \right\} = 0$$

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0$$

# Termodinâmica

$$A^* = \frac{a_c \alpha P}{R^2 T^2} \quad B^* = \frac{bP}{RT} \quad \delta^* = \frac{\delta P}{RT} \quad \varepsilon^* = \varepsilon \left( \frac{P}{RT} \right)^2$$

**Constantes características das equações de estado**

| Equação Cúbica de Estado | $\delta$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|
| van der Waals | 0 | 0 |
| Redlich-Kwong (1949) | $b$ | 0 |
| Wilson (1964) | $b$ | 0 |
| Soave (1972) | $b$ | 0 |
| Peng-Robinson (1976) | $2b$ | $-b^2$ |
| Harmens-Knapp (1980) | $bc$ | $-(c-1)b^2$ |
| Schmidt-Wenzel (1980) | $ub$ | $kb^2$ |
| Patel-Teja (1982) | $b+c$ | $-bc$ |
| Stryjek-Vera (1986) | $2b$ | $-b^2$ |

# Equações de estado

**Raizes com características do vapor e tipo vapor:**

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(T)}{P} \frac{V - b}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)}$$

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)}$$

**Raizes com características do líquido e tipo líquido:**

$$V = b + (V + \epsilon b)(V + \sigma b)\left[\frac{RT + bP - VP}{a(T)}\right]$$

$$Z = \beta + (Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)\left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta}\right)$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} \qquad (3.53)$$

$$q = \frac{\Psi \, \alpha(T_r)}{\Omega \, T_r} \qquad (3.54)$$

$$b = \Omega \frac{R T_c}{P_c}$$

| Eq. de Estado | $\alpha(T_r)$ | $\sigma$ | $\epsilon$ | $\Omega$ | $\Psi$ | $Z_c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| vdW (1873) | 1 | 0 | 0 | 1/8 | 27/64 | 3/8 |
| RK (1949) | $T_r^{-1/2}$ | 1 | 0 | 0,08664 | 0,42748 | 1/3 |
| SRK (1972) | $\alpha_{SRK}(T_r;\,\omega)^\dagger$ | 1 | 0 | 0,08664 | 0,42748 | 1/3 |
| PR (1976) | $\alpha_{PR}(T_r;\,\omega)^\ddagger$ | $1+\sqrt{2}$ | $1-\sqrt{2}$ | 0,07780 | 0,45724 | 0,30740 |

$$^\dagger \alpha_{SRK}(T_r;\,\omega) = \left[1 + (0{,}480 + 1{,}574\,\omega - 0{,}176\,\omega^2)\left(1 - T_r^{1/2}\right)\right]^2$$

$$^\ddagger \alpha_{PR}(T_r;\,\omega) = \left[1 + (0{,}37464 + 1{,}54226\,\omega - 0{,}26992\,\omega^2)\left(1 - T_r^{1/2}\right)\right]^2$$

# Equações de estado

**Exemplo 3.11:** Qual pressão é gerada quando 1lbmol de metano é armazenado em um volume de 2 $ft^3$ a 122 °F pela:

a) Equação do gás ideal.
b) Equação de Redlich-Kwong.
c) Correlações de Pitzer.

# Equações de estado

**Correlações para líquidos:** Volumes molares dos líquidos podem ser calculados através das equações de estado cúbicas generalizadas – estes resultados, em geral, não possuem grande precisão. Rackett (1970) fornece a seguinte correlação:

$$V^{sat} = V_C Z_C^{(1-T_r)^{0,2857}}$$

Lydersen, Greenkorn e Hougen desenvolveram um método geral para a estimativa dos volumes de líquidos baseados no princípio dos estados correspondentes - está baseado numa correlação da densidade reduzida em função da temperatura e pressão reduzidas.

$$\rho_r \equiv \frac{\rho}{\rho_C} = \frac{V_C}{V} \qquad V_2 = V_1 \frac{\rho_{r1}}{\rho_{r2}}$$

Onde V2 = volume requerido

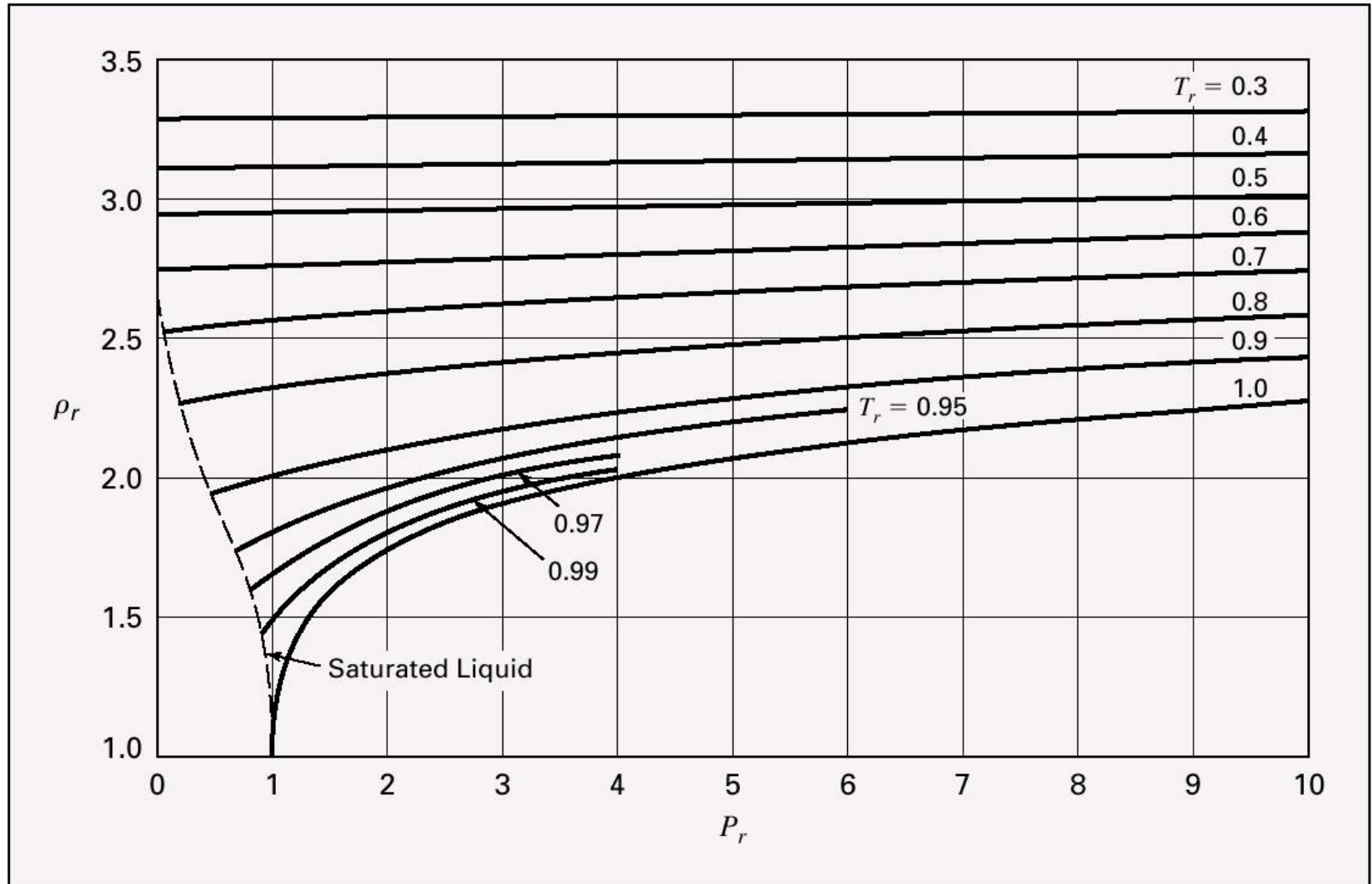
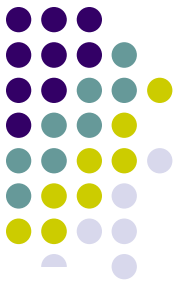
V1 = volume conhecido

$\rho_{r1}$ , $\rho_{r2}$ = densidades reduzidas.

# Termodinâmica

$T_r = 0.3$
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
$T_r = 0.95$
0.97
0.99
Saturated Liquid

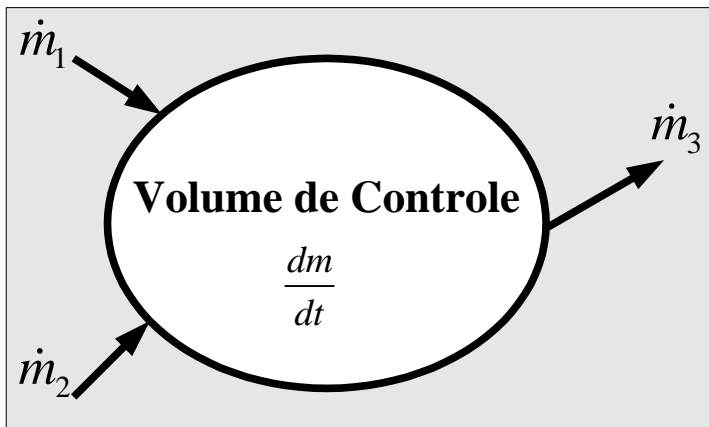
$\rho_r$
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
$P_r$

# Termodinâmica

## 1ª Lei da Termodinâmica

**Balanço de massa em sistemas abertos:** Os sistemas abertos são caracterizados por correntes que escoam, para isto existem quatro medidas usuais

- Vazão mássica $\dot{m}$ $\qquad \dot{m} = uA\rho$
- Vazão molar $\dot{n}$
- Vazão volumétrica $q$
- Velocidade média $u$

$$\begin{bmatrix}\text{Acúmulo de Material} \\ \text{dentro do sistema}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Total de Material} \\ \text{alimentado no sistema}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Total de Material} \\ \text{retirado do sistema}\end{bmatrix}$$

$$\frac{dm_{vc}}{dt} + \Delta(\dot{m})_{cor} = 0 \qquad \Delta(\dot{m})_{cor} = \dot{m}_3 - \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

$$\frac{dm_{vc}}{dt} + \Delta(\rho u A)_{cor} = 0$$

Para o estado estacionário:

$$\boxed{\frac{dm}{dt} = 0}$$

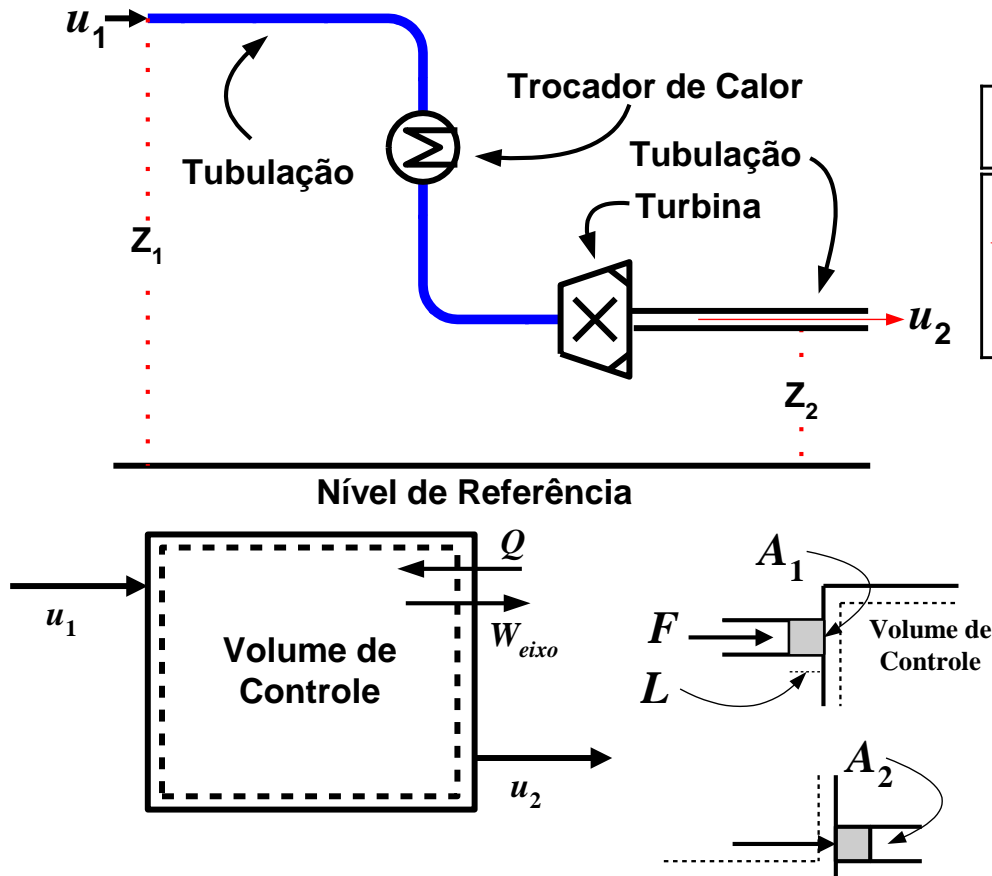
# 1ª Lei da Termodinâmica

**Balanço de energia em sistemas abertos:**

$u_1$ Tubulação Trocador de Calor Tubulação Turbina $u_2$ $z_1$ $z_2$

Nível de Referência

$u_1$ Volume de Controle $Q$ $W_{eixo}$ $u_2$

$A_1$ $F$ $L$ Volume de Controle $A_2$

Para a entrada

$$F_1 = P_1A_1$$

$$W_1 = F_1L$$

$$W_1 = P_1A_1\left(\frac{V_1}{A_1}\right) = P_1V_1$$

Para a saída

$$W_2 = P_2V_2$$

$$\begin{aligned} W_{Total} &= W_1 - W_2 - W_{eixo} \\ &= P_1V_1 - P_2V_2 - W_{eixo} \\ &= -\Delta PV - W_{eixo} \end{aligned}$$

W1 - trabalho realizado sobre o sistema;
W2 – trabalho realizado pelo sistema;
Weixo – trabalho realizado pelo sistema.

# Termodinâmica

## 1ª Lei da Termodinâmica

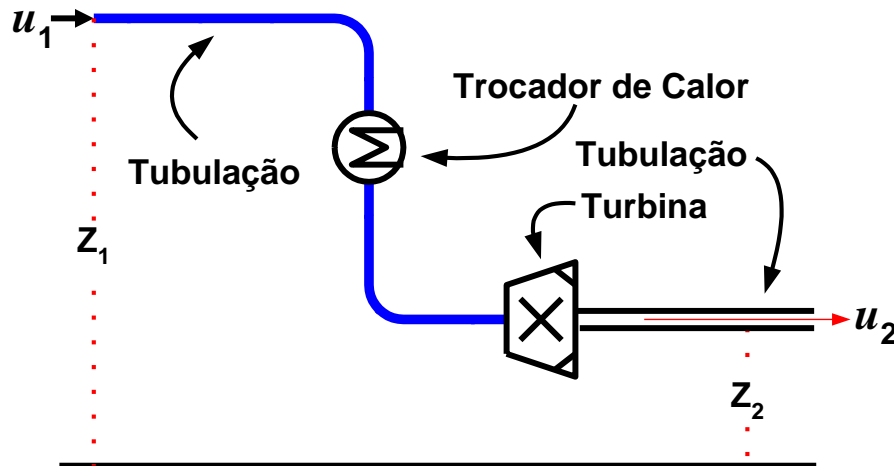
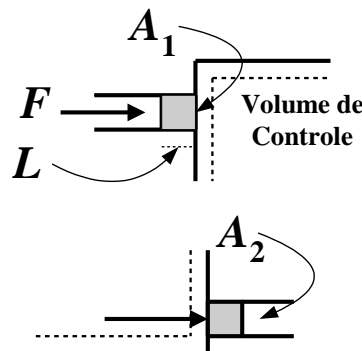
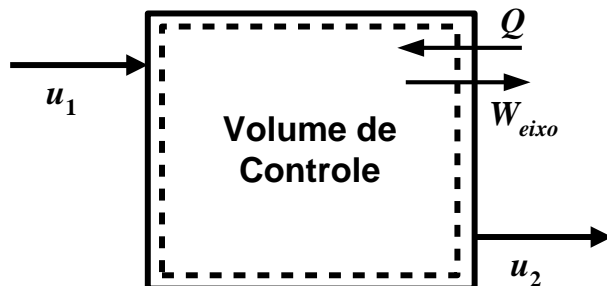
**Balanço de energia em sistemas abertos:**

$$\Delta E_K + \Delta E_P + \Delta U = \pm Q \pm W$$

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = Q - \Delta PV - W_{eixo}$$

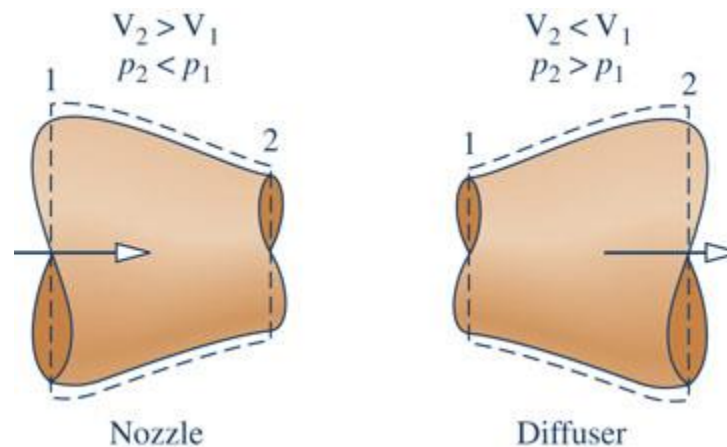
$$\Delta U + \Delta PV + \Delta E_K + \Delta E_P = Q - W_{eixo}$$

$$\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P = Q - W_{eixo}$$

$$\frac{d(mU)}{dt} + \dot{m}(\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P) = \dot{Q} + \dot{W}$$

Balanço de Energia num VC

## Aplicações da Primeira Lei

### Bocal

**Um bocal é um dispositivo cujo propósito é criar escoamentos com altas velocidades à custa da pressão do fluido. Este dispositivo opera, em geral, em regime permanente e o seu contorno interno é projetado de maneira a expandir o escoamento suavemente até uma pressão mais baixa , provocando um aumento na sua velocidade.**

## Aplicações da Primeira Lei

### Bocal

**Hipóteses:**

1. **Não há realização de trabalho, pois não existe parte móvel no bocal;**
2. **A variação de energia potencial é desprezível;**
3. **Transferência de calor desprezível.**

$$\frac{d(mU)}{dt} + \dot{m}\left(\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P\right) = \dot{Q} + \dot{W}$$

$$\dot{m}\left(\Delta H + \Delta E_K\right) = 0$$

$$0 = (h_1 - h_2) + \left(\frac{V_1^2 - V_2^2}{2}\right)$$

## Aplicações da Primeira Lei

**Exemplo**

## Bocal

**Vapor de água a 0,6 MPa e 200 °C entra em um bocal termicamente isolado com uma velocidade de 50 m/s. O vapor sai com uma pressão de 0,15 MPa e uma velocidade de 600 m/s. Determine a temperatura na saída do bocal, se o vapor sair superaquecido, ou o título, se ele sair vapor úmido.**

# Termodinâmica

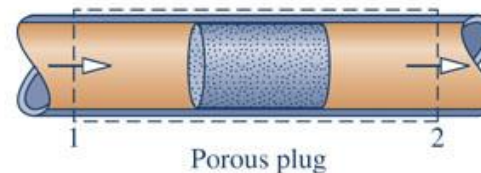
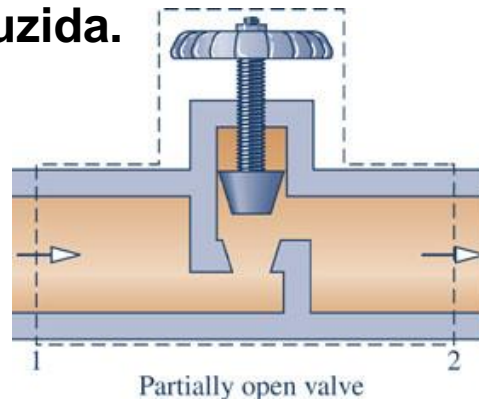
## Aplicações da Primeira Lei
## Estrangulamento

Um processo de estrangulamento ocorre quando um fluido escoando em uma linha encontra subitamente uma restrição na passagem do escoamento.

a) uma válvula de expansão;
b) uma placa de orifício;
c) mudança para um tubo de menor diâmetro.

O resultado dessa restrição é uma queda abrupta na pressão no fluido, quando ele é forçado a encontrar seu caminho através de uma passagem subitamente reduzida.

Partially open valve

Porous plug

## Aplicações da Primeira Lei
## Estrangulamento

**Hipóteses:**

1. **Regime permanente;**
2. **Variações de energia cinética desprezíveis;**
3. **Variações de energia potencial desprezíveis;**
4. **Não há realização de trabalho;**
5. **Transferência de calor desprezível.**

$$\frac{d(mU)}{dt} + \dot{m}\left(\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P\right) = \dot{Q} + \dot{W}$$

$$\dot{m}\Delta H = 0$$

$$h_2 = h_1$$

## Aplicações da Primeira Lei

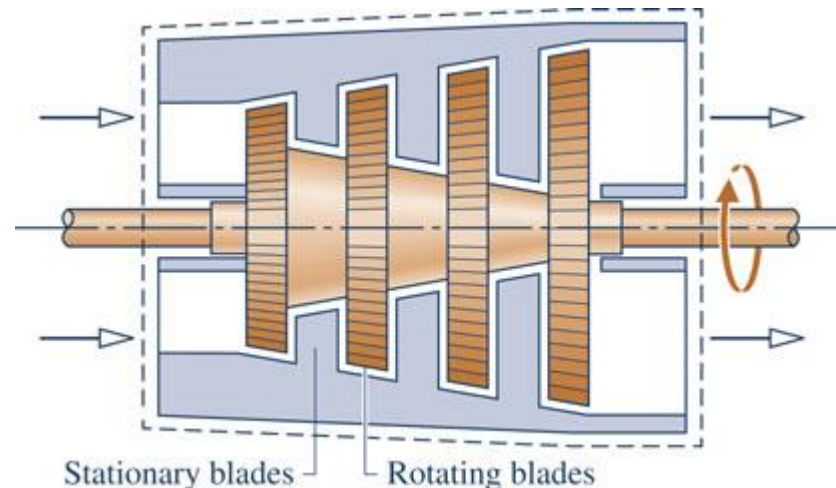
**Exemplo**

**O refrigerante R-22 entra num tubo capilar de um frigorífico como líquido saturado a 0,8 MPa, sendo expandido até 0,125 MPa. Determine a variação de temperatura sofrida pelo R-22 e o seu título.**

# Termodinâmica

## Aplicações da Primeira Lei

### Turbinas

A turbina converte a energia transportada pelo fluido (vapor de água fornece a força motriz) em trabalho de máquina (trabalho no eixo) efetuado através do movimento de rotação das pás da turbina. Quando a força motriz é fornecida por um gás a alta pressão em uma planta química ou petroquímica, o dispositivo é chamado de expansor.

## Aplicações da Primeira Lei

### Turbinas

**Hipóteses:**

- **Uma turbina corretamente projetada, a transferência de calor é desprezível (bem isolada).**
- **a contribuição da energia potencial é desprezível.**

**As velocidades dos escoamentos na maioria das turbinas são muito altas, e o fluido sofre uma variação significativa em sua energia cinética. Entretanto, essa variação em geral é muito pequena com relação à variação de entalpia e, portanto, ela pode ser desprezada.**

$$\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W$$

$$W = H_2 - H_1$$

$$\dot{W}_{cv} = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

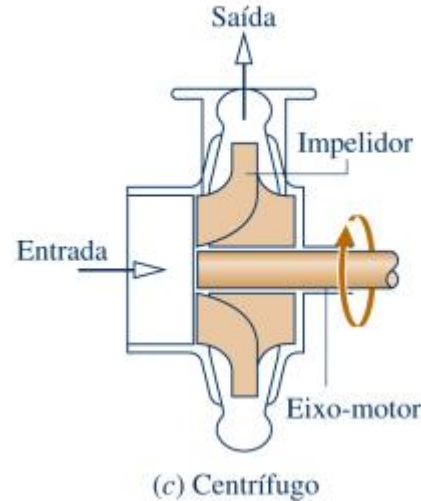
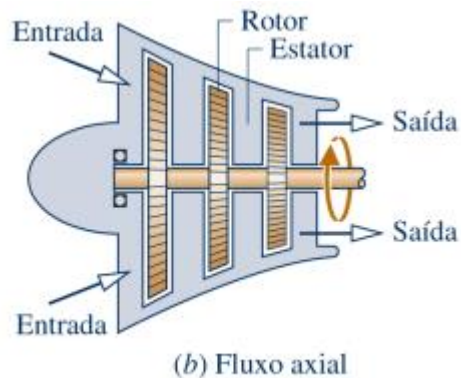
## Aplicações da Primeira Lei

### Exemplo

**Vapor de água entra em uma turbina com uma vazão mássica de 10 kg/s. A pressão de entrada é de 100 bar e a temperatura de entrada é de 500 °C. A saída contém vapor saturado a 1 bar. Calcule a potência (em kW) gerada na turbina, em estado estacionário.**

# Termodinâmica

## Aplicações da Primeira Lei
## Compressor - Bomba

**A finalidade de um compressor (para gás) e de uma bomba (para líquido) é aumentar a pressão dos fluidos (gás ou líquido), efetuando trabalho sobre o sistema.**

(b) Fluxo axial

(c) Centrífugo

## Aplicações da Primeira Lei

**Hipóteses:**

1. Regime Permanente;
2. Variações de energia potencial desprezíveis;
3. Transferência de calor desprezíveis;
4. Energia cinética na seção de entrada é desprezível. A energia cinética na seção de saída, também, pode ser desprezada.

$$\boxed{\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W}$$

$$\boxed{\dot{m}\Delta H = \dot{W}}$$

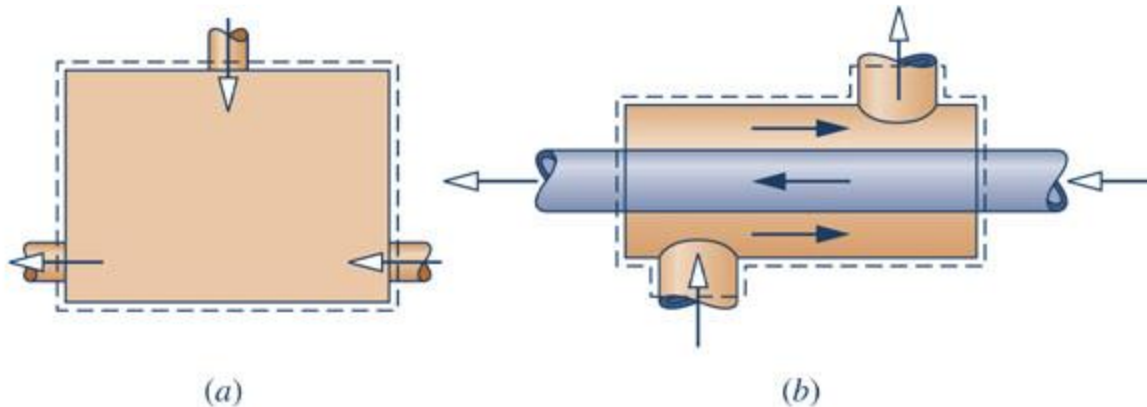
$$\dot{W}_{\mathrm{cv}} = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

## Aplicações da Primeira Lei

**Exemplo**

**Água saturada, a 45 °C, entra em uma bomba adiabática e é descarregada a uma pressão de 8600 kPa. Calcule o trabalho.**

## Aplicações da Primeira Lei
## Trocador de Calor

**A finalidade de um trocador de calor é aumentar ou diminuir a temperatura dos fluidos (gás ou líquido).**

# Termodinâmica

## Aplicações da Primeira Lei

**Hipóteses:**

1. **Regime permanente;**
2. **Variações nas energias cinética e potencial desprezíveis;**
3. **Não ocorre transferência de calor através da superfície de controle;**
4. **O trabalho é nulo.**

$$\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W$$

$$\dot{m}\Delta H = 0$$

$$0 = \sum_i \dot{m}_i h_i - \sum_e \dot{m}_e h_e$$

$$\dot{m}_1 \left( H_1^{saída} - H_1^{entrada} \right) + \dot{m}_2 \left( H_2^{saída} - H_2^{entrada} \right) = 0$$

$$\underbrace{r(T,P)}_{\text{Líquido Comprimido}} \approx \underbrace{r(T)}_{\text{Líquido Saturado}}$$

## Aplicações da Primeira Lei

**Exemplo**

**Considere um condensador refrigerado a água em um sistema de refrigeração de grande porte que utiliza R-134a como fluido frigorífico. O fluido entra no condensador a 1 MPa e 60 °C, com uma vazão de 0,2 kg/s e sai a 0,95 MPa a 35 °C. A água de resfriamento entra no condensador a 10 °C e sai a 20 °C. Determine a taxa na qual a água de resfriamento escoa através do condensador.**

## Aplicações da Primeira Lei

**Para determinar a quantidade de calor cedida a um dos fluidos, considera-se o volume de controle para apenas um dos fluidos. Assim:**

$$\dot{m}\Delta H = \dot{Q}$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_1\left(H_1^{saída} - H_1^{entrada}\right) \qquad \dot{Q} = \dot{m}_2\left(H_2^{saída} - H_2^{entrada}\right)$$

## Aplicações da Primeira Lei

**Exemplo**

**Uma corrente de 6 kg/min de R-22 a 1 MPa e 70 °C é resfriado até 35 °C com uma corrente de água. A água de refrigeração entra no trocador de calor a 300 kPa e 15 °C, saindo a 25 °C. Desprezando as variações de pressão, determine:**

1. **O fluxo de calor transferido do R-22 para a água.**
2. **A vazão mássica da água de resfriamento**

## Aplicações da Primeira Lei

Os refrigerantes são designados por números, de acordo com a norma ASHRAE 34 – 1992. As regras são:

- Primeiro algarismo da direita: número de átomos de flúor na molécula;
- Segundo algarismo da direita: número de átomos de hidrogênio mais 1;
- Terceiro algarismo a partir da direita: número de átomos de carbono menos 1.

$$(C-1)(H+1)(F)$$

**Observação 1:**

- As valências não preenchidas correspondem aos átomos de cloro na molécula.

R-50: F = 0, H = 4 e C=1
metano

R-40: F = 0, H = 3 e C=1
Clorometano

## Aplicações da Primeira Lei

R-21: F = 1, H = 1 e C=1
DiClorofluormetano

R-22: F = 2, H = 1 e C=1
Clorodifluormetano

**Refrigerantes Inorgânicos – Série 700**

**São numerados de acordo com a massa molecular.**

**Amônia ($NH_3$): R-717**

**Água ($H_2O$): R-718**

**Dióxido de Carbono ($CO_2$): R-744**

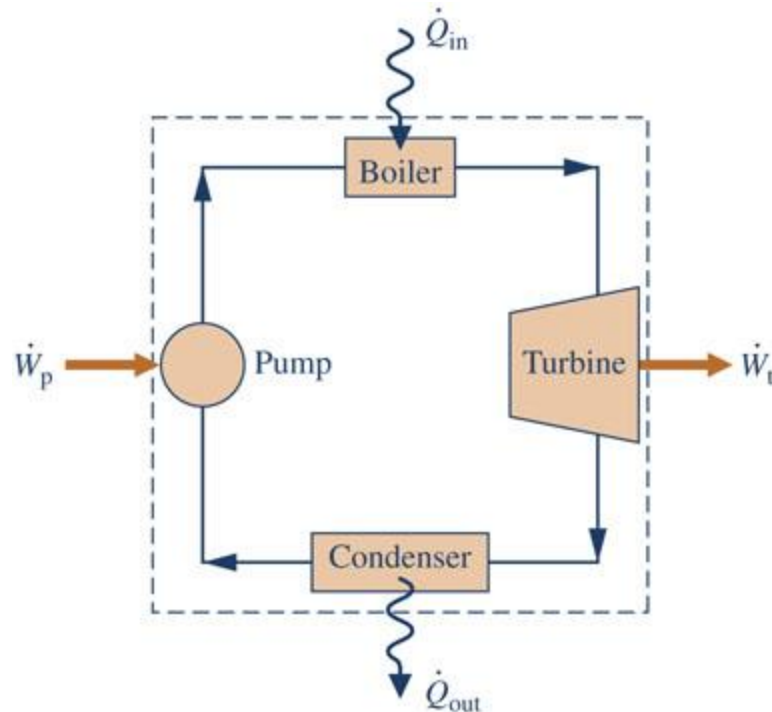
**Observação 2:**

- **Os isômeros são designados pelos sufixos a, b e c.**

**$CHF_2CHF_2$ -Tetrafluoretano: R-134**

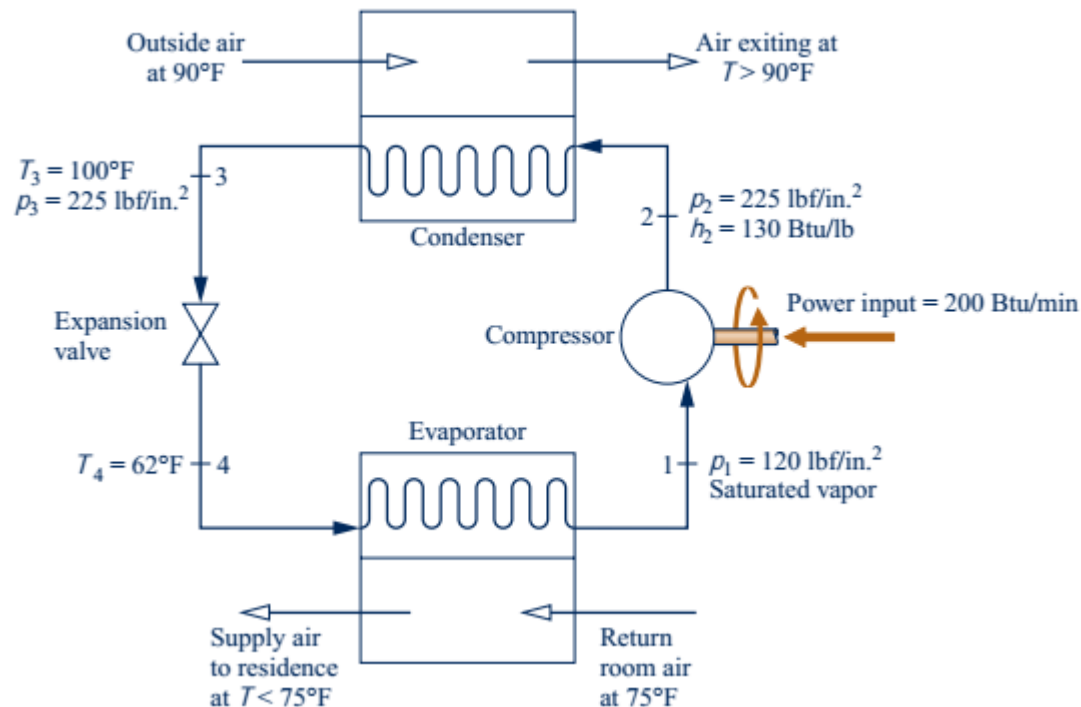
**$CF_3CH_2F$ -Tetrafluoretano: R-134a**

## Aplicações da Primeira Lei
## Sistemas Integrados

**Engenheiros criativamente combinaram alguns dos componentes Para alcançar objetivos com o mínimo de custo.**

# Termodinâmica

## Aplicações da Primeira Lei

**Exemplo**

**Refrigerante 22 é utilizado no sistema de refrigeração abaixo. Sabendo que o evaporador remove 600 Btu/min de calor. Determine o calor perdido no compressor.**

# Termodinâmica

## Aplicações da Primeira Lei
## Regime Transiente

### Balanço de massa

$$\int_0^t \left( \frac{dm_{\text{CV}}}{dt} \right) dt = \int_0^t \left( \sum_i \dot{m}_i \right) dt - \int_0^t \left( \sum_e \dot{m}_e \right) dt$$

$$m_{\text{CV}}(t) - m_{\text{CV}}(0) = \sum_i m_i - \sum_e m_e$$

## Aplicações da Primeira Lei
## Regime Transiente

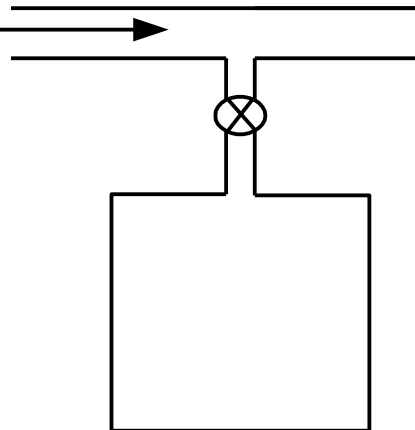
### Balanço de energia

$$\int_0^t \left( \frac{dU_{\text{cv}}}{dt} \right) dt = \int_0^t \dot{Q}_{\text{cv}} dt - \int_0^t \dot{W}_{\text{cv}} dt + \int_0^t \left( \sum_i \dot{m}_i h_i \right) dt - \int_0^t \left( \sum_e \dot{m}_e h_e \right) dt$$

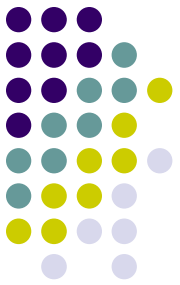
$$U_{\text{cv}}(t) - U_{\text{cv}}(0) = Q_{\text{cv}} - W_{\text{cv}} + \sum_i m_i h_i - \sum_e m_e h_e$$

## Aplicações da Primeira Lei

**Exemplo**

**Vapor de água a 1,4 MPa e 300 °C está fluindo em um tubo, como mostra a Figura. Um tanque evacuado está conectado a esse tubo por meio de uma válvula. A válvula é aberta e o tanque é cheio com vapor de água até a pressão de 1,4 MPa, quando então a válvula é fechada. O processo é realizado adiabaticamente e as energias cinética e potencial são desprezíveis. Determine a temperatura final do vapor na tanque.**

$$\int_0^{m_2U_2} d(mU) = H_{Entrada} \int_0^t \dot{m}_{Entrada} dt$$

$$U_2 = H_1$$

# Termodinâmica

Outra situação conhecida

Corpo mais frio

$v$

Corpo mais quente

$v=0$

Explicação

$f_a$

$v$

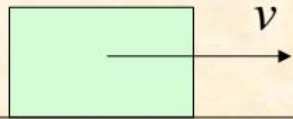
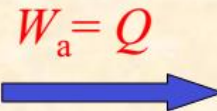
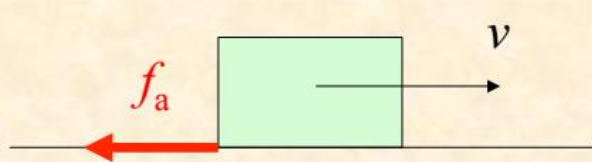
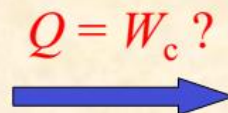
$W_a = Q$

$v=0$

Mas...

$v=0$

$Q = W_c$ ?

$v$

Seria possível transformar todo o calor de volta em energia cinética?

**Limitações da 1ª Lei da Termodinâmica:**

- Não indicam a direção em que os processos espontâneos ocorrem;
- Não diferenciam qualitativamente trabalho e calor - trabalho pode ser transformado em outra forma de energia com eficiência de quase 100%, mas apenas 40% de calor é transformado em trabalho.

**2ª Lei: Espontaneidade e Equilíbrio:**

- Impõe restrições quanto ao sentido espontâneo (sem intervenção externa) das transformações energéticas, estabelece condições para o equilíbrio, determina melhor desempenho teórico dos ciclos, avaliam fatores que impedem melhor nível de desempenho teórico

**Sentido Espontâneo:** Mudança que leva a uma dispersão caótica maior da energia total de um sistema isolado (conclusão baseada em observações dos fenômenos naturais);

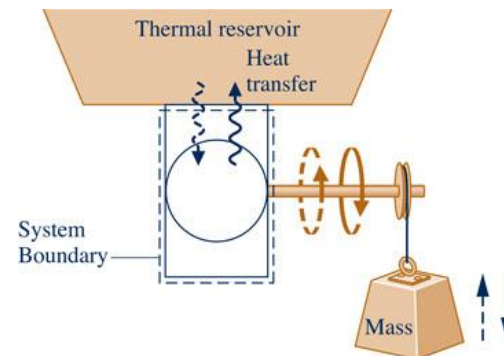
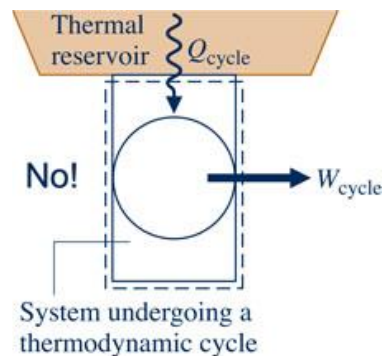
# 2ª Lei da Termodinâmica

Há diversas formulações da 2a lei da termodinâmica, aparentemente diferentes mas logicamente equivalentes. Estas formulações conduzem ao conceito de entropia.

**Enunciado de Kelvin e Planck:** "Nenhum equipamento num processo cíclico pode operar de modo que o **único** efeito produzido é a conversão completa de calor em trabalho."

**Eficiência:** É impossível uma máquina térmica com rendimento 100%

**Enunciado de Clausius:** "Qualquer processo que consista somente da transferência de calor de uma fonte mais fria para uma mais quente é impossível"

**Espontaneidade:** É impossível construir um refrigerador que opere sem receber energia (trabalho).

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

O transporte de calor de uma fonte fria para uma fonte quente, em uma máquina cíclica, só é possível com trabalho proveniente de uma fonte externa.

- comprovada para ciclos de refrigeração e bombas de calor: “bombeiam” o calor do interior da (fonte fria) para o ambiente (fonte quente) pela intervenção de trabalho externo.

Uma máquina térmica, recebe o calor da fonte quente e transfere necessariamente uma parte deste calor para uma fonte fria.

- comprovada pelo ciclo de centrais termelétricas. A perda do condensador é inevitável - eficiência $< 100\%$ (real: $20\ \% < \eta < 45\%$).

Qual o máximo rendimento possível? É o rendimento do ciclo ideal reversível.

Um processo real se aproxima de um processo ideal reversível, se ele for lento, sofrer transformações infinitesimais, com um mínimo de atrito.

Todos os processos reais são IRREVERSÍVEIS.

Se os processos do ciclo são ditos reversíveis, o ciclo também será reversível.

# Termodinâmica

## Equações de estado

**Processo Irreversíveis:** O trabalho em processos irreversíveis é calculado em duas etapas:

- Cálculo do trabalho mecanicamente reversível que efetua a mesma mudança de estado;
- O trabalho reversível é multiplicado por uma eficiência para fornecer o trabalho irreversível.

- Trabalho efetuado pelo sistema: Máquina Motriz

$$\eta = \frac{W_{\text{Real}}}{W_{\text{Ideal}}} = \frac{W_{\text{Irrev}}}{W_{\text{Rev}}}$$

- Trabalho efetuado sobre sistema: Máquina Operatriz

$$\eta = \frac{W_{\text{Ideal}}}{W_{\text{Real}}} = \frac{W_{\text{Rev}}}{W_{\text{Irrev}}}$$

# 2ª Lei da Termodinâmica

**Máquinas Térmicas:** são sistemas que, operando de forma cíclica, realizam a conversão de calor ou energia térmica em trabalho mecânico. Isto se dá quando uma fonte térmica de calor a alta temperatura leva um fluido de trabalho de um estado de baixa temperatura para um estado de temperatura mais alta. Parte do calor absorvido é convertido em trabalho e o calor não convertido é rejeitado em uma fonte térmica fria.

$$\Delta E_{int} = 0$$

$$W = |Q_Q| - |Q_F|$$

$$\varepsilon = \frac{\text{energia utilizada}}{\text{energia adquirida}} = \frac{|W|}{|Q_Q|}$$

$$\varepsilon_C = \frac{|Q_Q| - |Q_F|}{Q_Q} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_Q|}$$

$T_Q$

$Q_Q$

$W$

$Q_F$

$T_F$

Reservatório Térmico a alta temperatura, $T_H$

$\dot{Q}_H$

Fronteira do Sistema

Caldeira

$\dot{W}_B$

$\dot{W}_T$

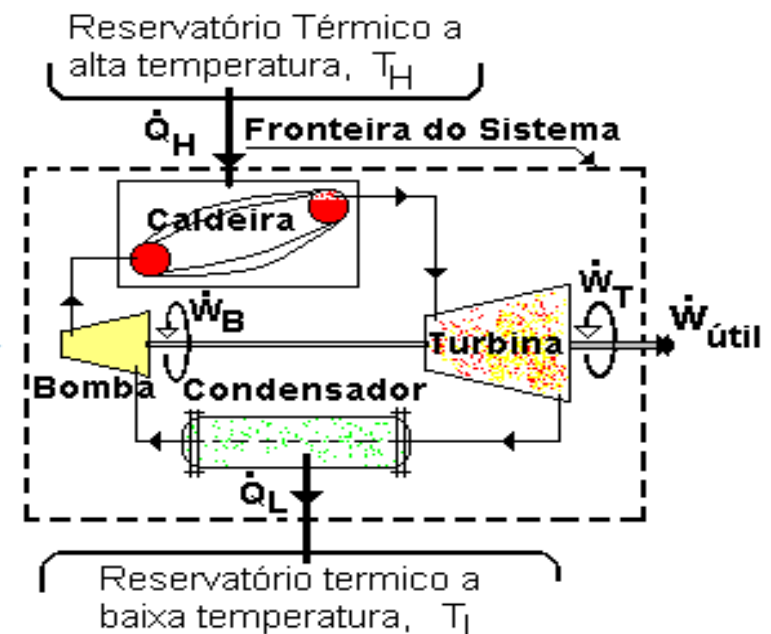
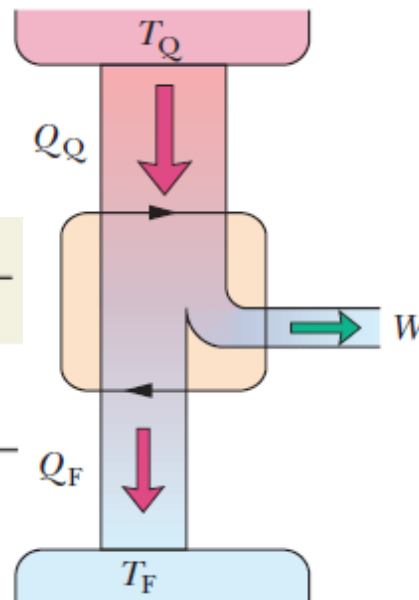
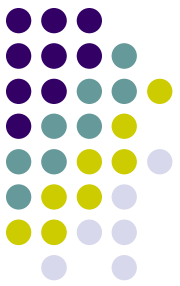
$\dot{W}_{útil}$

Turbina

Bomba

Condensador

$\dot{Q}_L$

Reservatório termico a baixa temperatura, $T_L$

# 2ª Lei da Termodinâmica

**Refrigerador e Bomba de Calor:** É uma máquina que opera segundo um ciclo TD recebendo trabalho (potência) e retirando calor da fonte fria (reservatório de baixa temperatura) e fornecendo calor para a fonte quente (reservatório de alta temperatura).

**bomba de calor** - interesse no calor transferido à fonte quente.

**refrigerador** - interesse no calor recebido da fonte fria.

$$K = \frac{\text{energia utilizada}}{\text{energia adquirida}} = \frac{|Q_F|}{|W|}$$

$$K_C = \frac{|Q_F|}{|Q_Q| - |Q_F|}$$

$T_Q$

$Q_Q$

$W$

$Q_F$

$T_F$

Reservatório a alta Temperatura

Fronteira do Sistema

$Q_H$

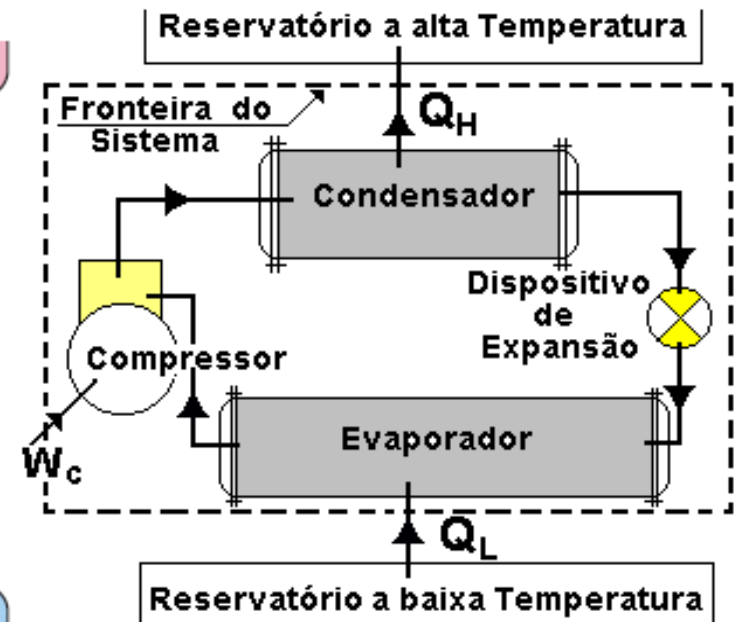
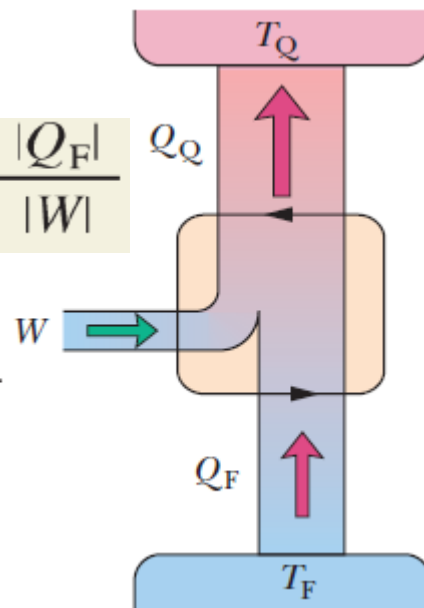
Condensador

Dispositivo de Expansão

Compressor

$W_c$

Evaporador

$Q_L$

Reservatório a baixa Temperatura

**A máquina de Carnot:** Máquina térmica descrita por Sadi Carnot que opera de uma forma completamente reversível onde todo calor absorvido é absorvido no reservatório quente e todo calor rejeitado é rejeitado no reservatório frio .

**Corolários de Carnot:**

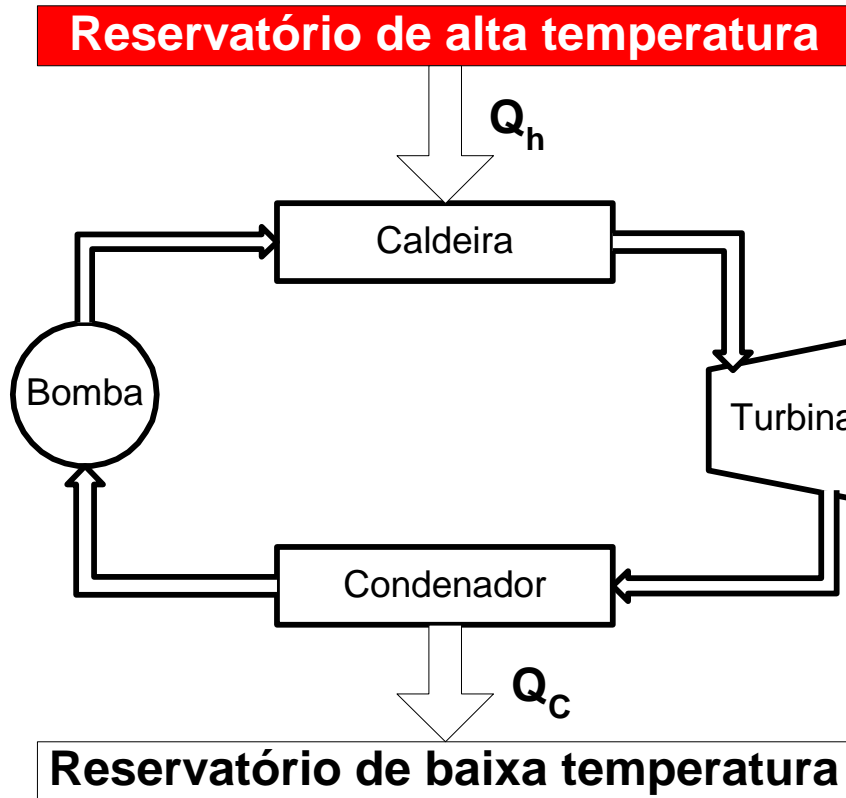
- A eficiência térmica de um ciclo de potência real é sempre menor que a eficiência térmica de um ciclo reversível (máxima eficiência possível) operando entre as mesmas TH e TC

$$\eta_{rev} > \eta_{irrev}$$

- Ciclos térmicos reversíveis que operem entre os mesmos reservatórios térmicos têm a mesma eficiência térmica independente do fluido.

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**O ciclo de Carnot:**

- O calor é transferido do reservatório térmico de alta temperatura para a água (vapor) na caldeira. Para que este processo seja uma transferência reversível, a temperatura da água (vapor) deve ser apenas um infinitésimo menor do que a temperatura do reservatório. Isto significa que a temperatura da água deve permanecer constante, uma vez que a temperatura do reservatório é constante.

# 2ª Lei da Termodinâmica

**O ciclo de Carnot:**

**Reservatório de alta temperatura**

$Q_h$

Caldeira

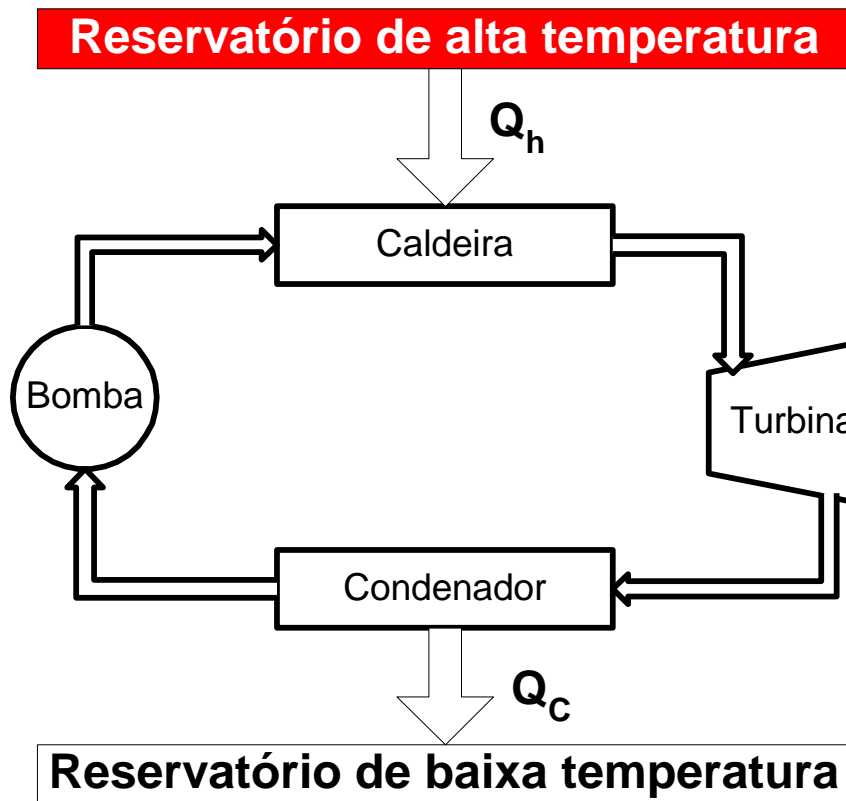
Bomba

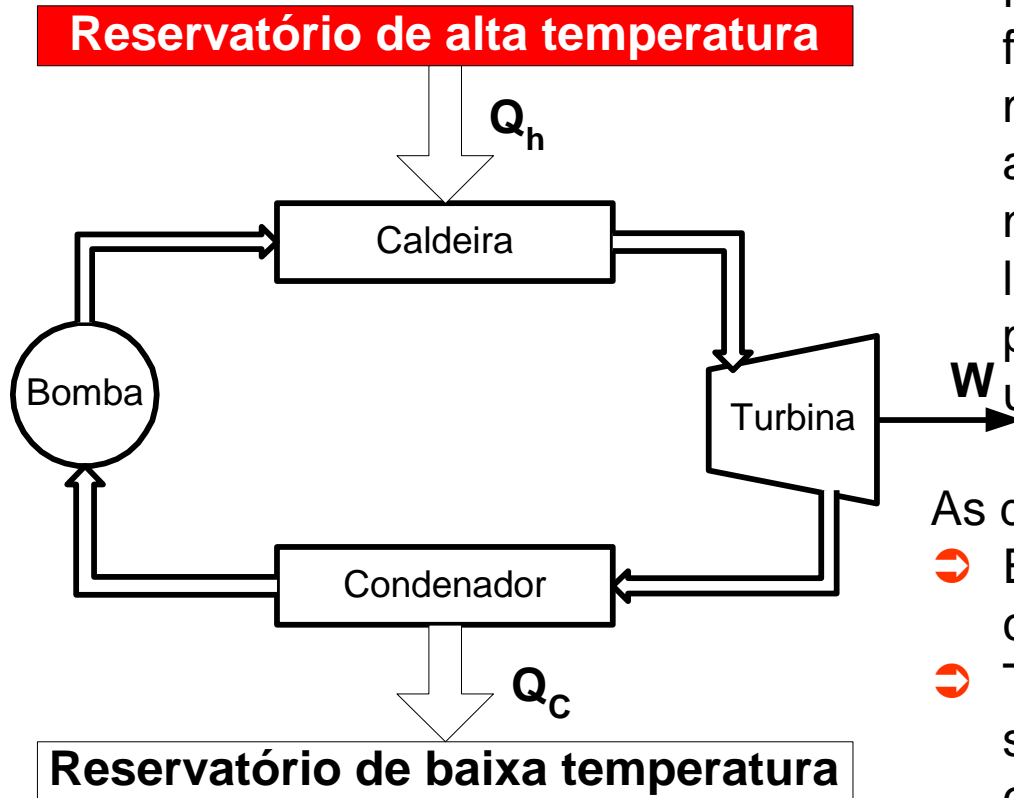
Turbina

W

Condenador

$Q_C$

**Reservatório de baixa temperatura**

- A segunda etapa, ocorre na turbina sem transferência de calor. Como todas as etapas do ciclo de Carnot são reversíveis, o processo é adiabático reversível durante o qual a temperatura do fluido diminui da temperatura do reservatório quente até a do reservatório frio.
- O processo seguinte, o calor é rejeitado do fluido de trabalho para o reservatório de baixa temperatura. Este processo deve ser isotérmico reversível, no qual a temperatura do fluido é um infinitésimo maior do que aquela do reservatório de baixa temperatura. Durante este processo parte do vapor é condensado.

**O ciclo de Carnot:**

- A etapa final é um processo adiabático reversível, no qual a temperatura do fluido aumenta desde a temperatura mais baixa para a temperatura mais alta. Observe que nesta etapa é necessário comprimir uma mistura de líquido-vapor saindo do condensador, por isso o ciclo de Carnot não pode ser utilizado na prática.

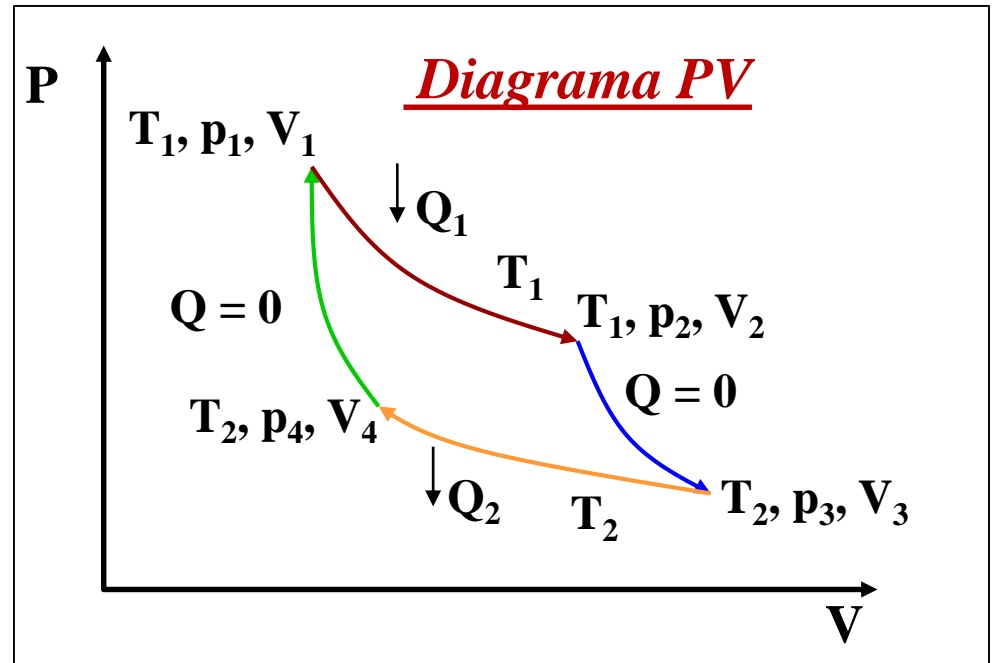
As dificuldades práticas:

- Etapa 4 – 1: bombas trabalham apenas com a fase líquida.
- Turbinas alimentadas por vapor saturado produzem correntes de saída com alta quantidade de líquidos, causando problemas de erosão.

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**O ciclo de Carnot:**

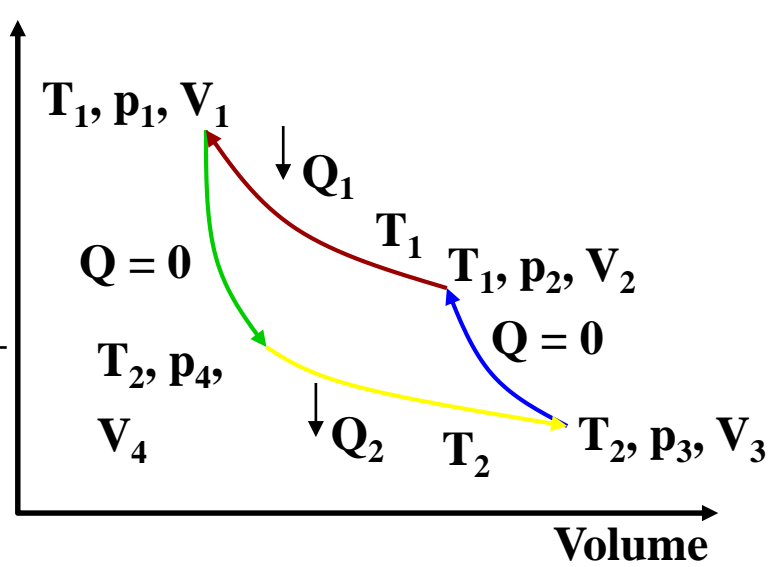
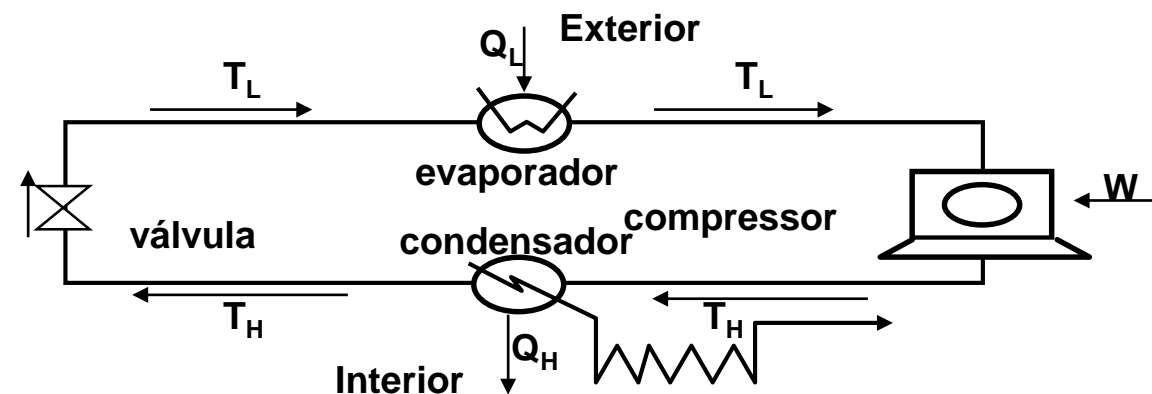
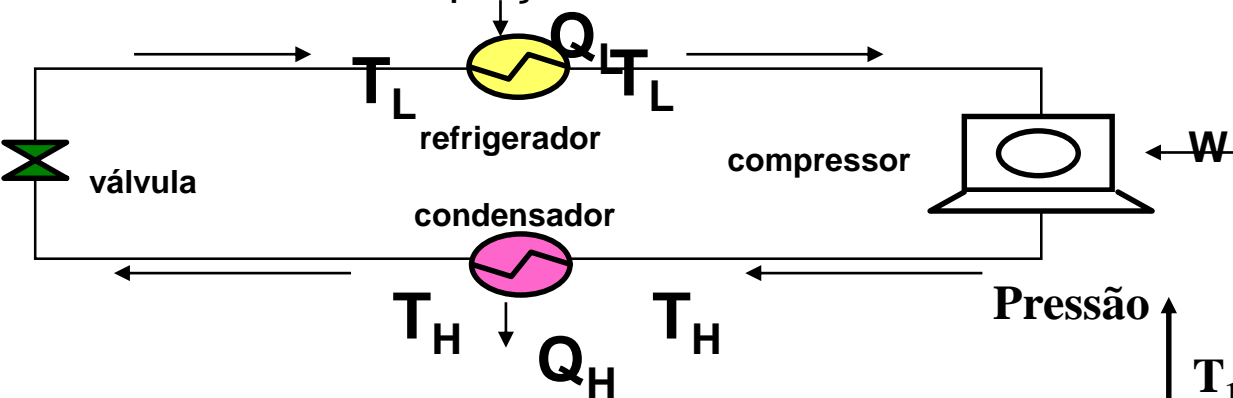
- ***Etapa 1*: *Expansão isotérmica***
- ***Etapa 2*: *Expansão adiabática***
- ***Etapa 3*: *Compressão isotérmica***
- ***Etapa 4*: *Compressão adiabática***

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

Para o caso do ciclo de refrigeração, pode-se representar o ciclo de Carnot como o ciclo de potência operando de forma inversa. Visto que todos os processos são reversíveis, as equações envolvidas são as mesmas.

$Q_L$ $T_L$ $T_L$
refrigerador
válvula
compressor
W
condensador
$T_H$ $T_H$
$Q_H$

Exterior
$Q_L$
$T_L$ $T_L$
evaporador
válvula
compressor
W
condensador
$T_H$ $T_H$
$Q_H$
Interior

Pressão
$T_1, p_1, V_1$
$Q_1$
$T_1$
$Q = 0$
$T_1, p_2, V_2$
$Q = 0$
$T_2, p_4, V_4$
$Q_2$
$T_2$
$T_2, p_3, V_3$
Volume

**O ciclo de Carnot com gás ideal:**

***1ª Etapa: expansão isotérmica***

$$\Delta U_1 = 0 \Rightarrow Q_1 = - W_1$$

$$Q_1 = Q_Q = - W_1 = RT_1 ln(V_2/V_1)$$

***2ª Etapa: expansão adiabática***

$$Q_2 = 0 \Rightarrow \Delta U_2 = W_2$$

$$W_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**O ciclo de Carnot com gás ideal:**

***3ª Etapa: compressão isotérmica***

$$\Delta U_3 = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_3 = - W_3$$

$$Q_3 = Q_F = - \; W_3 = RT_2 ln(V_4/V_3)$$

***4ª Etapa: compressão adiabática***

$$Q_4 = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U_4 = W_4$$

$$W_2 = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT$$

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**O ciclo de Carnot com gás ideal:**

***Trabalho Total do Ciclo***

$$W_{ciclo} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$W_{ciclo} = RT_1 \, ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + RT_2 \, ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) + \int_{T_2}^{T_1} C_V dT$$

$$W_{ciclo} = RT_1 \, ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_2 \, ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$\left\{ \begin{array}{l} V_2 \text{ e } V_3 \\ V_1 \text{ e } V_4 \end{array} \right.$ → *ligados por etapas adiabáticas reversíveis*

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad e \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\boxed{W_{ciclo} = R(T_1 - T_2) ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**O ciclo de Carnot com gás ideal:**

***Eficiência de Carnot:***

$$\eta = \frac{|W_{ciclo}|}{|Q_Q|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_Q|}$$

$$\eta_{rev} = \left.\frac{W_{ciclo}}{Q_Q}\right|_{rev} = \frac{R(T_1 - T_2)\ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{ou} \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\left.\frac{|Q_F|}{|Q_Q|}\right|_{ciclo\,rev} = \frac{T_2}{T_1}$$

***Ciclo de Refrigeração:***

$$\beta = \frac{|Q_F|}{|Q_Q| - |Q_F|}$$

$$\beta_{max} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

***Bomba de Calor:***

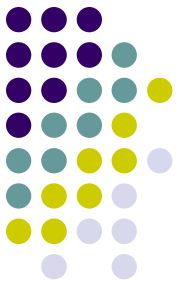
$$\beta = \frac{|Q_Q|}{|Q_Q| - |Q_F|}$$

$$\beta_{max} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

# Termodinâmica

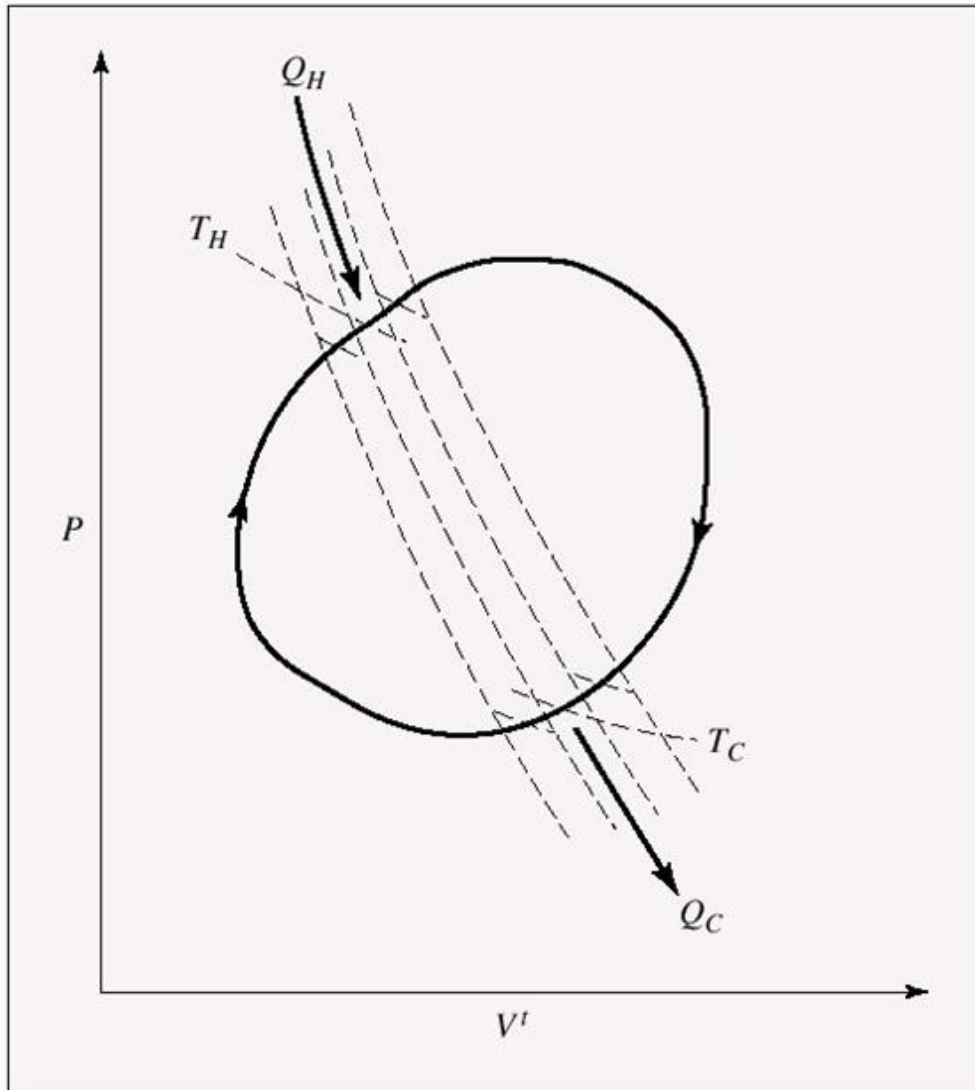
## 2ª Lei da Termodinâmica

$$\left|\frac{Q_F}{Q_Q}\right|_{ciclo\,rev} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \frac{|Q_Q|}{T_Q} = \frac{|Q_F|}{T_F} \qquad \frac{Q_Q}{T_Q} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

Se tratando de um processo cíclico reversível, podemos escrever:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

☛**Num ciclo a variação de qualquer *propriedade* é nula. Assim, Q/T é uma *propriedade de estado***

A propriedade assim definida é chamada de ENTROPIA e a ela Rudolf Clausius deu o símbolo S.

# Termodinâmica

Podemos substituir qualquer processo cíclico por uma sucessão de ciclos que contêm os trechos do ciclo original limitados por adiabáticas.
Assim, qualquer processo cíclico pode ser operado por inúmeros ciclos de Carnot.

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

# Termodinâmica

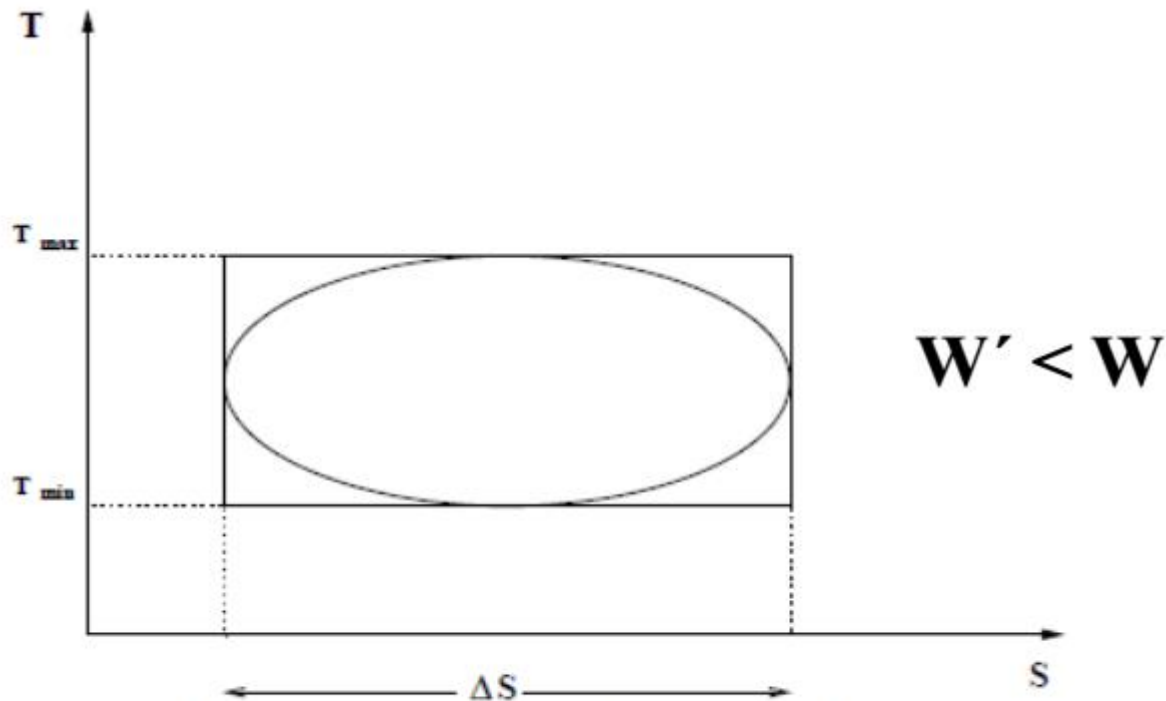
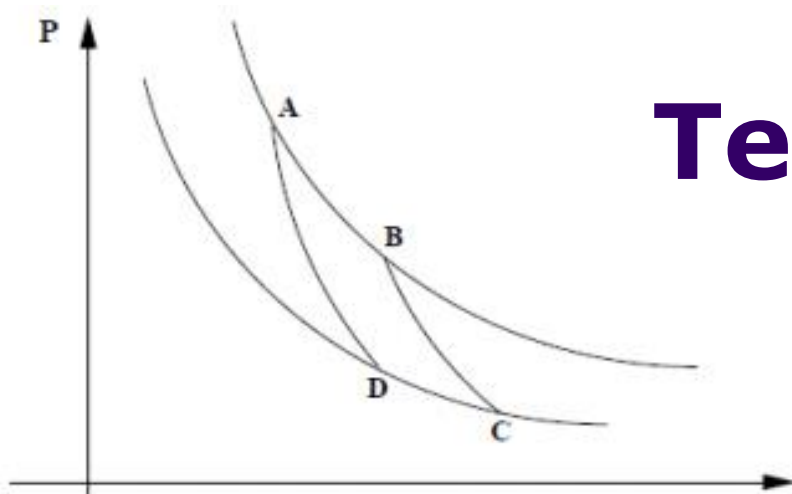
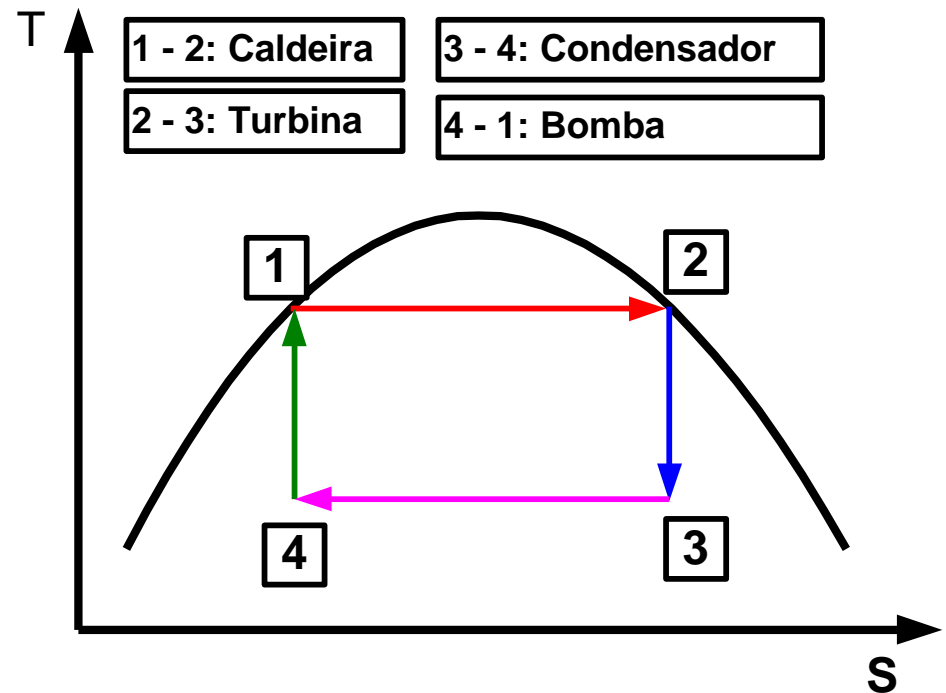



Figura 3. O ciclo de Carnot (retangular) e um ciclo genérico representados no diagrama T × S.

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**O ciclo de Carnot:**

- ***Etapa 1*: *Expansão isotérmica***
- ***Etapa 2*: *Expansão adiabática***
- ***Etapa 3*: *Compressão isotérmica***
- ***Etapa 4*: *Compressão adiabática***

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**Entropia:**

- "Propriedade intrínseca de um sistema que aumenta quando um sistema recebe calor e diminui quando perde calor. Assim, ΔS dá uma indicação do sentido e da intensidade do fluxo de calor."

- A entropia é uma medida do grau de desordem da matéria e da energia. A entropia é uma função de estado, sendo uma medida conveniente da perda de capacidade do sistema para produzir trabalho.

- Posteriormente, estudos da termodinâmica estatística relaciona esta propriedade com a distribuição molecular em diversas possibilidades energéticas do sistema.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$$

Estudos posteriores desenvolvidos por Clausius demonstraram que, para ciclos irreversíveis, tem-se:

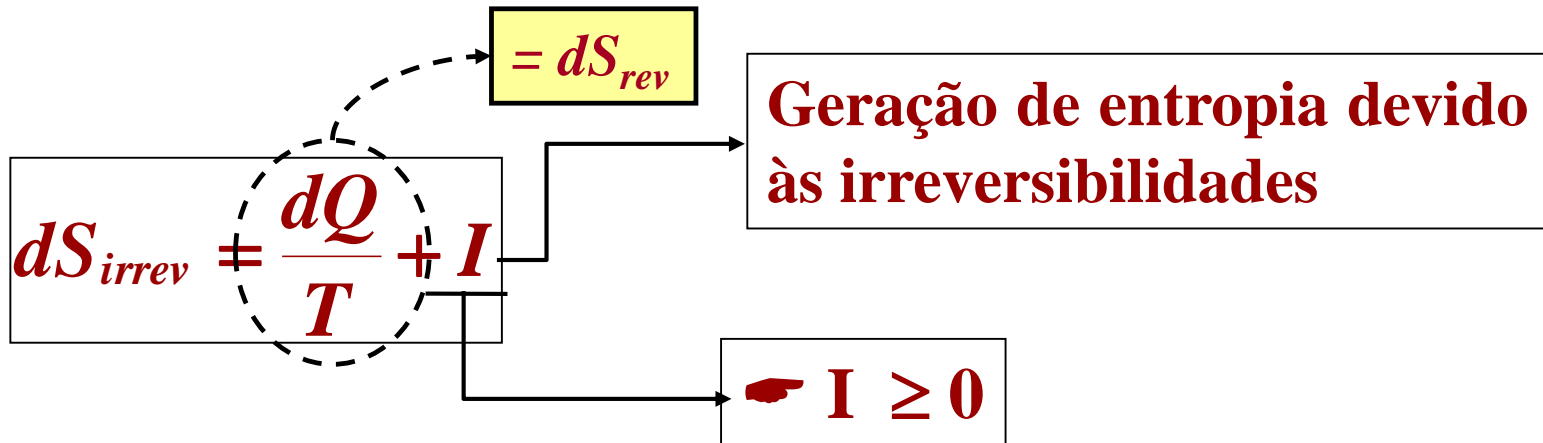
$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

☛ **para todos os *<u>ciclos irreversíveis</u>***

$$dS_{irrev} > \frac{dQ}{T}$$

☛ ***<u>desigualdades de Clausius</u>***

Para processos irreversíveis a variação da entropia do sistema se dá não só pela transferência de calor entre sistema e vizinhanças como também pela presença das irreversibilidades inerentes ao sistema.

## 2ª Lei da Termodinâmica

$$dS_{rev} = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

☛ **para todos os *ciclos reversíveis***

$$\Delta S_{irr} = \Delta S_{rev} + I$$

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{Sistema} + \Delta S_{Vizinhanças} \geq 0$$

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

“Qualquer processo evolui no sentido do aumento da entropia total (sistema + vizinhanças) e quando o processo se aproxima da reversibilidade, a variação de entropia se aproxima de zero”

“A entropia do sistema ou das vizinhanças pode aumentar ou diminuir □ isto acontece freqüentemente nos processos irrreversíveis”

Corolário:

“Nenhum processo no qual a entropia total (sistema + vizinhança) diminui é possível”

“A energia do universo é constante e a entropia tende a atingir um máximo”

$$\Delta S \geq 0$$

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

Um Sistema opera em um ciclo de potência enquanto recebe 1000 kJ sob a forma de calor de um reservatório a 500 K e descarrega 600 kJ sob a forma de calor para um reservatório a (a) 200 K, (b) 300 K, (c) 400 K. para cada caso determine se o ciclo opera de forma reversível, irreversível ou impossível.

$$\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{600\text{ kJ}}{1000\text{ kJ}} = 0.4$$

$\eta$ $\eta_{max}$

**(a)** $$\eta_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{200\text{ K}}{500\text{ K}} = 0.6$$

**0.4 < 0.6 → Irreversibly**

**(b)** $$\eta_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{300\text{ K}}{500\text{ K}} = 0.4$$

**0.4 = 0.4 → Reversibly**

**(c)** $$\eta_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{400\text{ K}}{500\text{ K}} = 0.2$$

**0.4 > 0.2 → Impossible**

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

Um Sistema opera em um ciclo de potência enquanto recebe 1000 kJ sob a forma de calor de um reservatório a 500 K e descarrega 600 kJ sob a forma de calor para um reservatório a (a) 200 K, (b) 300 K, (c) 400 K. para cada caso determine se o ciclo opera de forma reversível, irreversível ou impossível.

$$\int \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{b}} = \frac{Q_{\text{in}}}{T_{\text{H}}} - \frac{Q_{\text{out}}}{T_{\text{C}}} = -\sigma_{\text{cycle}}$$

**(a)** $-\sigma_{\text{cycle}} = \frac{1000\ \text{kJ}}{500\ \text{K}} - \frac{600\ \text{kJ}}{200\ \text{K}} = -1\ \text{kJ/K} \rightarrow \boldsymbol{\sigma_{\text{cycle}} = +1\ \text{kJ/K} > 0}$

**(b)** $-\sigma_{\text{cycle}} = \frac{1000\ \text{kJ}}{500\ \text{K}} - \frac{600\ \text{kJ}}{300\ \text{K}} = 0\ \text{kJ/K} \rightarrow \boldsymbol{\sigma_{\text{cycle}} = 0\ \text{kJ/K} = 0}$

**(c)** $-\sigma_{\text{cycle}} = \frac{1000\ \text{kJ}}{500\ \text{K}} - \frac{600\ \text{kJ}}{400\ \text{K}} = 0.5\ \text{kJ/K} \rightarrow \boldsymbol{\sigma_{\text{cycle}} = -0.5\ \text{kJ/K} < 0}$

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**Determinação da entropia de substância pura:**

- Gráficos HS (Mollier)
- Gráficos TS
- Tabelas de Vapor
- Cálculo para a região de duas fases

$$M = (1-x)M_L + xM_V$$

$$s = s_l + x.\Delta s_{lv}$$

- Cálculo para mudança de fase p cte.

$$dQ = dH \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dH}{T} \quad S_g - S_l = \frac{H_g - H_l}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{equil.}}{T_{equil.}}$$

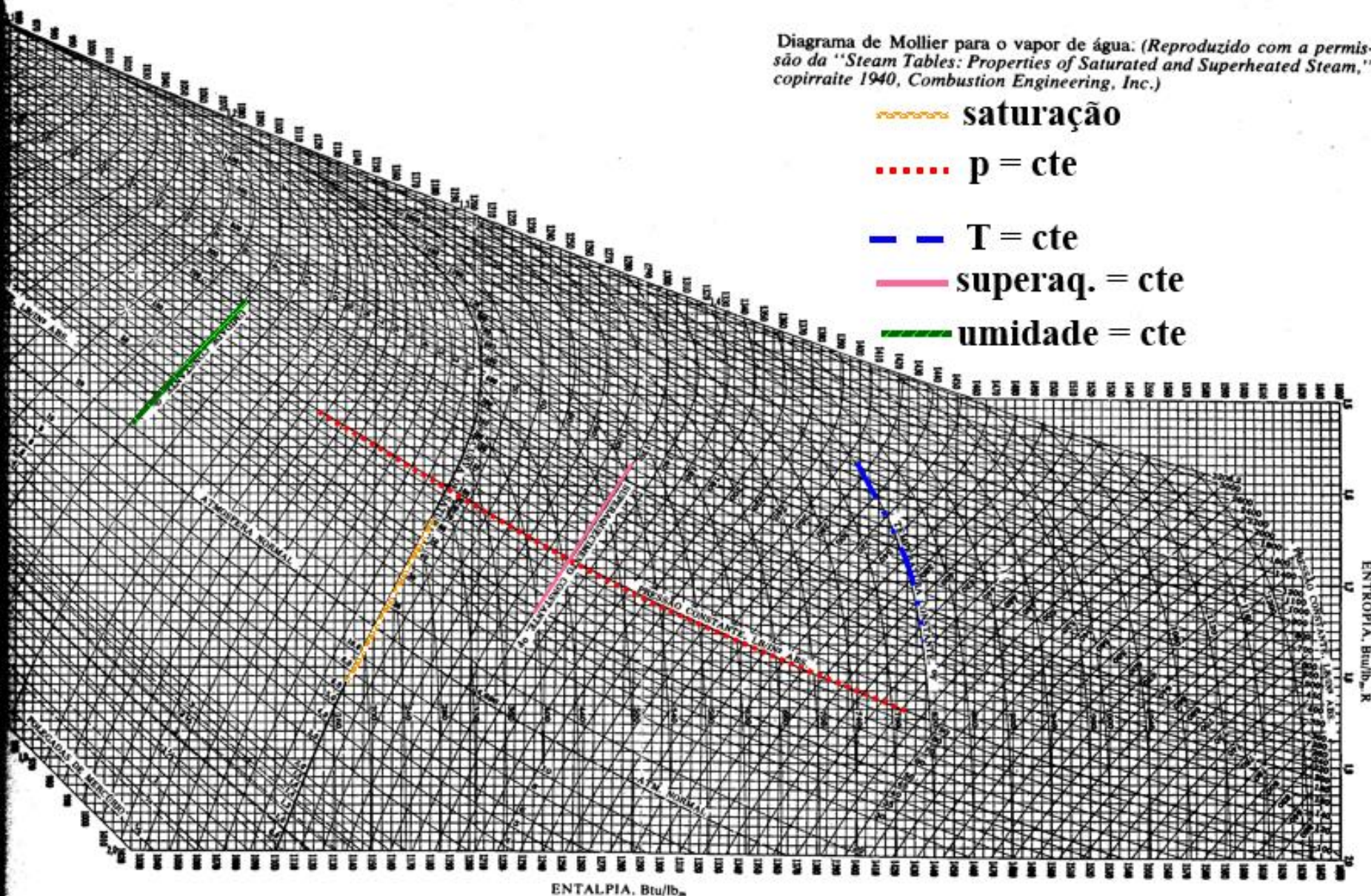
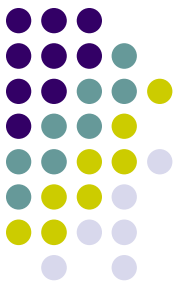
- Cálculo para fluidos incompressíveis.

$$S(T_2) - S(T_1) = c \ ln \frac{T_2}{T_1}$$

Diagrama de Mollier para o vapor de água: *(Reproduzido com a permissão da "Steam Tables: Properties of Saturated and Superheated Steam," copirraite 1940, Combustion Engineering, Inc.)*

- saturação
- p = cte
- T = cte
- superaq. = cte
- umidade = cte

ENTALPIA, Btu/lb$_m$

ENTROPIA, Btu/lb$_m$.R

Entalpia cte
pressão cte
título cte
volume cte
superaq. cte
Temperatura, °C
Entropia, kJ/g K

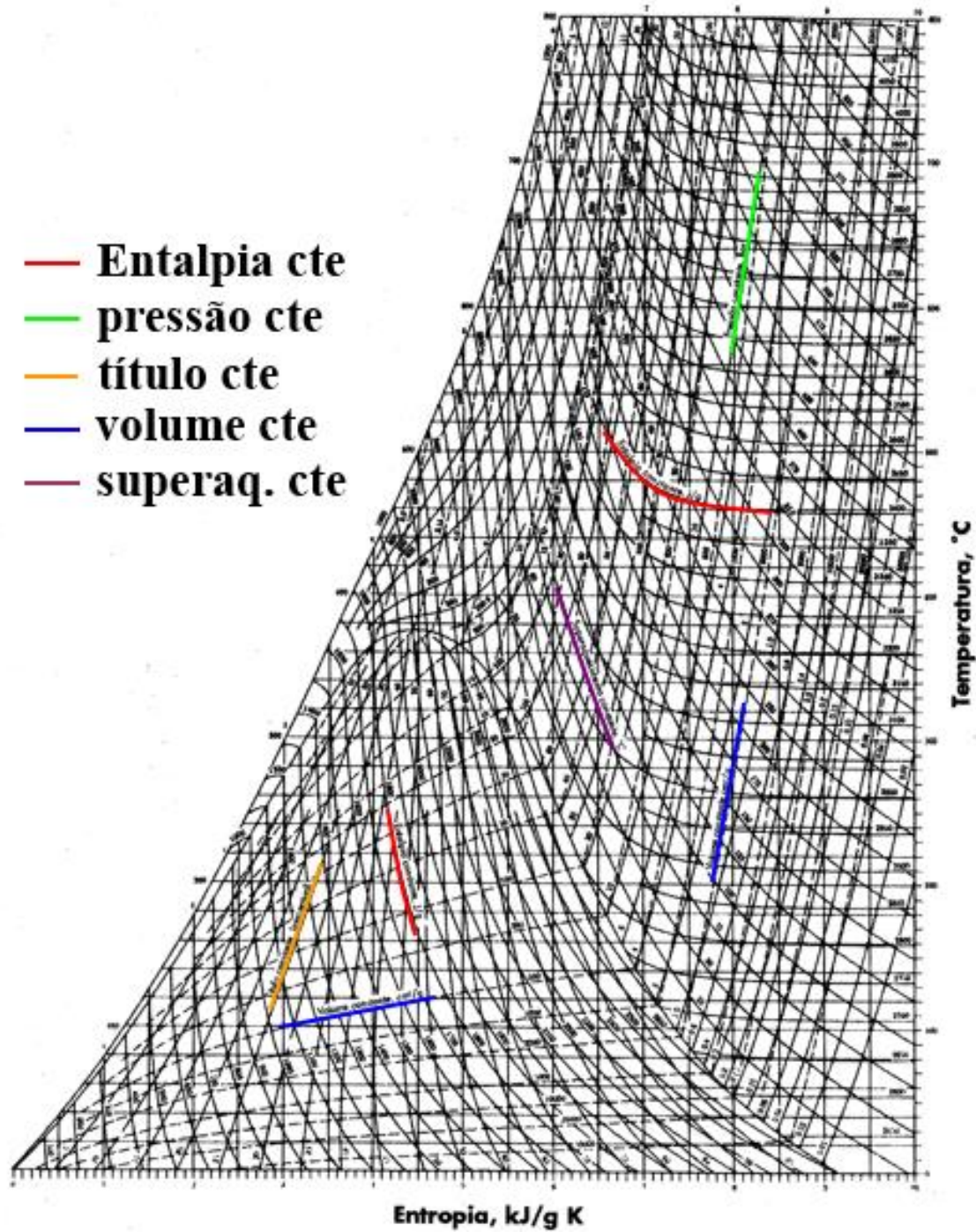



**Tabela A.10** Propriedades do Refrigerante 134a Saturado (Líquido-Vapor): Tabela de Temperatura

| Temp. °C | Press. bar | Volume Específico m³/kg — Líquido Sat. $v_f \times 10^3$ | Volume Específico m³/kg — Vapor Sat. $v_g$ | Energia Interna kJ/kg — Líquido Sat. $u_f$ | Energia Interna kJ/kg — Vapor Sat. $u_g$ | Entalpia kJ/kg — Líquido Sat. $h_f$ | Entalpia kJ/kg — Evap. $h_{fg}$ | Entalpia kJ/kg — Vapor Sat. $h_g$ | Entropia kJ/kg · K — Líquido Sat. $s_f$ | Entropia kJ/kg · K — Vapor Sat. $s_g$ | Temp. °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| −40 | 0,5164 | 0,7055 | 0,3569 | −0,04 | 204,45 | 0,00 | 222,88 | 222,88 | 0,0000 | 0,9560 | −40 |
| −36 | 0,6332 | 0,7113 | 0,2947 | 4,68 | 206,73 | 4,73 | 220,67 | 225,40 | 0,0201 | 0,9506 | −36 |
| −32 | 0,7704 | 0,7172 | 0,2451 | 9,47 | 209,01 | 9,52 | 218,37 | 227,90 | 0,0401 | 0,9456 | −32 |
| −28 | 0,9305 | 0,7233 | 0,2052 | 14,31 | 211,29 | 14,37 | 216,01 | 230,38 | 0,0600 | 0,9411 | −28 |
| −26 | 1,0199 | 0,7265 | 0,1882 | 16,75 | 212,43 | 16,82 | 214,80 | 231,62 | 0,0699 | 0,9390 | −26 |
| −24 | 1,1160 | 0,7296 | 0,1728 | 19,21 | 213,57 | 19,29 | 213,57 | 232,85 | 0,0798 | 0,9370 | −24 |
| −22 | 1,2192 | 0,7328 | 0,1590 | 21,68 | 214,70 | 21,77 | 212,32 | 234,08 | 0,0897 | 0,9351 | −22 |
| −20 | 1,3299 | 0,7361 | 0,1464 | 24,17 | 215,84 | 24,26 | 211,05 | 235,31 | 0,0996 | 0,9332 | −20 |
| −18 | 1,4483 | 0,7395 | 0,1350 | 26,67 | 216,97 | 26,77 | 209,76 | 236,53 | 0,1094 | 0,9315 | −18 |
| −16 | 1,5748 | 0,7428 | 0,1247 | 29,18 | 218,10 | 29,30 | 208,45 | 237,74 | 0,1192 | 0,9298 | −16 |
| −12 | 1,8540 | 0.7498 | 0,1068 | 34,25 | 220,36 | 34,39 | 205,77 | 240,15 | 0,1388 | 0,9267 | −12 |
| −8 | 2,1704 | 0.7569 | 0,0919 | 39,38 | 222,60 | 39,54 | 203,00 | 242,54 | 0,1583 | 0,9239 | −8 |
| −4 | 2,5274 | 0.7644 | 0,0794 | 44,56 | 224,84 | 44,75 | 200,15 | 244,90 | 0,1777 | 0,9213 | −4 |
| 0 | 2,9282 | 0.7721 | 0,0689 | 49,79 | 227,06 | 50,02 | 197,21 | 247,23 | 0,1970 | 0,9190 | 0 |
| 4 | 3,3765 | 0.7801 | 0,0600 | 55,08 | 229,27 | 55,35 | 194,19 | 249,53 | 0,2162 | 0,9169 | 4 |
| 8 | 3,8756 | 0,7884 | 0,0525 | 60,43 | 231,46 | 60,73 | 191,07 | 251,80 | 0,2354 | 0,9150 | 8 |
| 12 | 4,4294 | 0,7971 | 0,0460 | 65,83 | 233,63 | 66,18 | 187,85 | 254,03 | 0,2545 | 0,9132 | 12 |
| 16 | 5,0416 | 0,8062 | 0,0405 | 71,29 | 235,78 | 71,69 | 184,52 | 256,22 | 0,2735 | 0,9116 | 16 |
| 20 | 5,7160 | 0,8157 | 0,0358 | 76,80 | 237,91 | 77,26 | 181,09 | 258,36 | 0,2924 | 0,9102 | 20 |
| 24 | 6,4566 | 0,8257 | 0,0317 | 82,37 | 240,01 | 82,90 | 177,55 | 260,45 | 0,3113 | 0,9089 | 24 |
| 26 | 6,8530 | 0,8309 | 0,0298 | 85,18 | 241,05 | 85,75 | 175,73 | 261,48 | 0,3208 | 0,9082 | 26 |
| 28 | 7,2675 | 0,8362 | 0,0281 | 88,00 | 242,08 | 88,61 | 173,89 | 262,50 | 0,3302 | 0,9076 | 28 |
| 30 | 7,7006 | 0,8417 | 0,0265 | 90,84 | 243,10 | 91,49 | 172,00 | 263,50 | 0,3396 | 0,9070 | 30 |
| 32 | 8,1528 | 0,8473 | 0,0250 | 93,70 | 244,12 | 94,39 | 170,09 | 264,48 | 0,3490 | 0,9064 | 32 |
| 34 | 8,6247 | 0,8530 | 0,0236 | 96,58 | 245,12 | 97,31 | 168,14 | 265,45 | 0,3584 | 0,9058 | 34 |
| 36 | 9,1168 | 0,8590 | 0,0223 | 99,47 | 246,11 | 100,25 | 166,15 | 266,40 | 0,3678 | 0,9053 | 36 |
| 38 | 9,6298 | 0,8651 | 0,0210 | 102,38 | 247,09 | 103,21 | 164,12 | 267,33 | 0,3772 | 0,9047 | 38 |
| 40 | 10,164 | 0,8714 | 0,0199 | 105,30 | 248,06 | 106,19 | 162,05 | 268,24 | 0,3866 | 0,9041 | 40 |
| 42 | 10,720 | 0,8780 | 0,0188 | 108,25 | 249,02 | 109,19 | 159,94 | 269,14 | 0,3960 | 0,9035 | 42 |
| 44 | 11,299 | 0,8847 | 0,0177 | 111,22 | 249,96 | 112,22 | 157,79 | 270,01 | 0,4054 | 0,9030 | 44 |
| 48 | 12,526 | 0,8989 | 0,0159 | 117,22 | 251,79 | 118,35 | 153,33 | 271,68 | 0,4243 | 0,9017 | 48 |
| 52 | 13,851 | 0,9142 | 0,0142 | 123,31 | 253,55 | 124,58 | 148,66 | 273,24 | 0,4432 | 0,9004 | 52 |
| 56 | 15,278 | 0,9308 | 0,0127 | 129,51 | 255,23 | 130,93 | 143,75 | 274,68 | 0,4622 | 0,8990 | 56 |
| 60 | 16,813 | 0,9488 | 0,0114 | 135,82 | 256,81 | 137,42 | 138,57 | 275,99 | 0,4814 | 0,8973 | 60 |
| 70 | 21,162 | 1,0027 | 0,0086 | 152,22 | 260,15 | 154,34 | 124,08 | 278,43 | 0,5302 | 0,8918 | 70 |
| 80 | 26,324 | 1,0766 | 0,0064 | 169,88 | 262,14 | 172,71 | 106,41 | 279,12 | 0,5814 | 0,8827 | 80 |
| 90 | 32,435 | 1,1949 | 0,0046 | 189,82 | 261,34 | 193,69 | 82,63 | 276,32 | 0,6380 | 0,8655 | 90 |
| 100 | 39,742 | 1,5443 | 0,0027 | 218,60 | 248,49 | 224,74 | 34,40 | 259,13 | 0,7196 | 0,8117 | 100 |

*Fonte*: As Tabelas A.10 até A.12 são calculadas baseadas nas equações de D. P. Wilson e R. S. Basu, "Thermodynamic Properties of a New Stratospherically Safe Working Fluid — Refrigerant 134a", *ASHRAE Trans.*, Vol. 94, Pt. 2, 1988, pp. 2095-2118.

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**Variação de entropia para um gás ideal:**

$$dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ_{rev} - PdV = TdS - PdV$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$Tds = du + Pdv$$

$$dH = dU + dPV = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$Tds = dh - vdP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \left(\frac{V}{T}\right)dP$$

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{P}$$

$$dH = C_P dT$$

$$dS = \frac{C_P dT}{T} - R\frac{dP}{P}$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T} \frac{C_P dT}{T} - R\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P}$$

$$S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$S(T_2, v_2) - S(T_1, v_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

# Termodinâmica

## 2ª Lei da Termodinâmica

**Variação de entropia para um gás ideal:**

$$C_P = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T} \frac{\left(A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4\right) dT}{T} - R\,\mathbf{ln}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

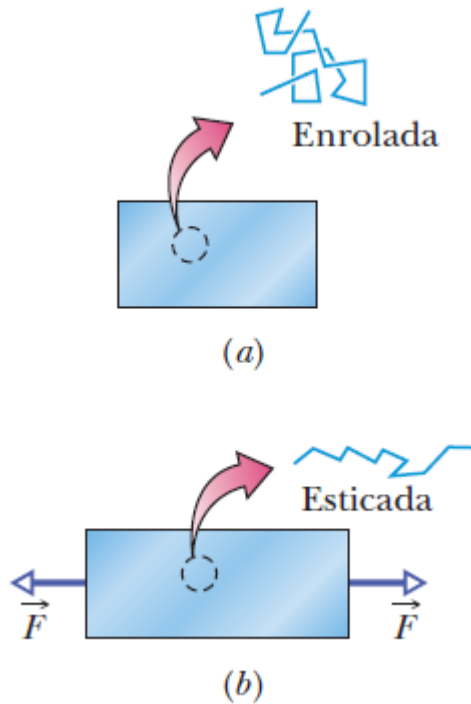
$$\Delta S = \left[\begin{array}{l} A\,\mathbf{ln}\left(\dfrac{T}{T_0}\right) + B\left(T - T_0\right) + \dfrac{C}{2}\left(T^2 - T_0^2\right) + \\ \dfrac{D}{3}\left(T^3 - T_0^3\right) + \dfrac{E}{4}\left(T^4 - T_0^4\right) - R\,\mathbf{ln}\left(\dfrac{P}{P_0}\right) \end{array}\right]$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_0}^{T} \left(A + BT + CT^2 + DT^{-2}\right)\frac{dT}{T} - \int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P}$$

$$\frac{\Delta S}{R} = \left[\begin{array}{l} A\,\mathbf{ln}\left(\dfrac{T}{T_0}\right) + B\left(T - T_0\right) + \dfrac{C}{2}\left(T^2 - T_0^2\right) - \\ \dfrac{D}{2}\left(T^{-2} - T_0^{-2}\right) - \mathbf{ln}\left(\dfrac{P}{P_0}\right) \end{array}\right]$$

Balnçõ de Entropia Sis Fechados.
Bal da Taxa de Entropia sistemas abertos.

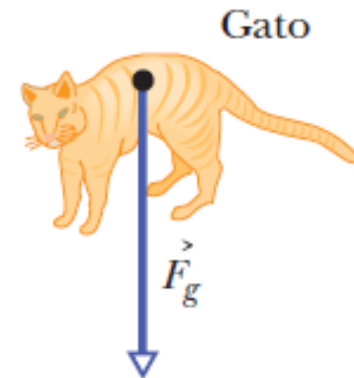
# 2ª Lei da Termodinâmica

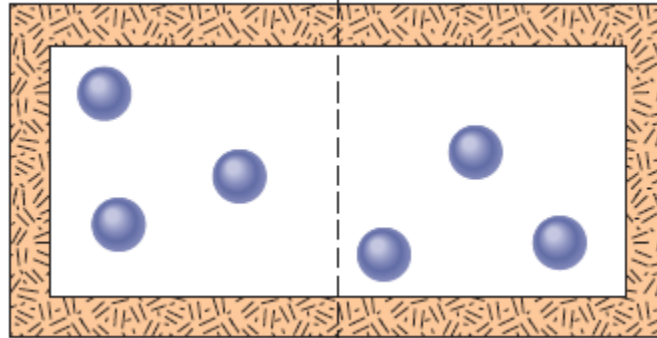
## Força Associada a Entropia

$$dE = dQ - dW$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T}$$

$$dE = T\,dS + F\,dx.$$

$$F = -T\frac{dS}{dx}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{mgh}{T}$$

# 2ª Lei da Termodinâmica

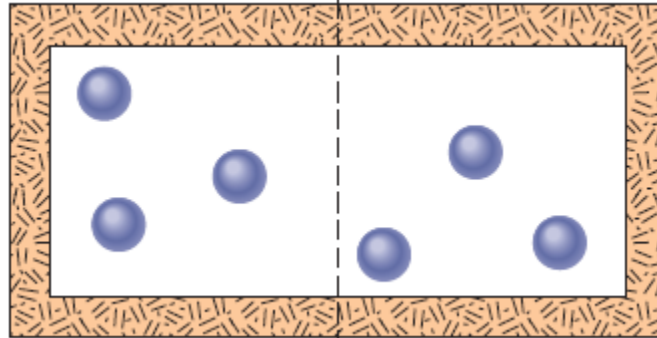
## Entropia e Probabilidade

$$V_2 = 2V_1 \qquad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2 \qquad p = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

$$\ln p = N \ln \frac{V_2}{V_1} = nN_A \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad k = \frac{R}{N_A}$$

$$\Delta S = \frac{R}{N_A} \ln p = k \ln p$$

# 2ª Lei da Termodinâmica

## Entropia e Probabilidade

$$W = \frac{N!}{n_1!\, n_2!}$$

$$S = k \ln W$$

**Seis Moléculas em uma Caixa**

| Configuração Número | $n_1$ | $n_2$ | Multiplicidade $W$ (número de microestados) | Cálculo de $W$ | Entropia $10^{-23}$ J/K |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 6 | 0 | 1 | $6!/(6!\ 0!) = 1$ | 0 |
| II | 5 | 1 | 6 | $6!/(5!\ 1!) = 6$ | 2,47 |
| III | 4 | 2 | 15 | $6!/(4!\ 2!) = 15$ | 3,74 |
| IV | 3 | 3 | 20 | $6!/(3!\ 3!) = 20$ | 4,13 |
| V | 2 | 4 | 15 | $6!/(2!\ 4!) = 15$ | 3,74 |
| VI | 1 | 5 | 6 | $6!/(1!\ 5!) = 6$ | 2,47 |
| VII | 0 | 6 | 1 | $6!/(0!\ 6!) = 1$ | 0 |
| | | | Total = 64 | | |

$S = k \log W$

LUDWIG BOLTZMANN